日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2003年12月10日

出願番号 Application Number:

特願2003-411197

[ST. 10/C]:

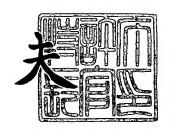
[JP2.003-411197]

出 願 人
Applicant(s):

松下電器產業株式会社

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2004年 1月29日





```
【書類名】
              特許願
【整理番号】
              2032450242
【提出日】
              平成15年12月10日
【あて先】
              特許庁長官 殿
【国際特許分類】
              G11B 7/24
【発明者】
  【住所又は居所】
              大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
  【氏名】
              西原 孝史
【発明者】
  【住所又は居所】
              大阪府門真市大字門真1006番地
                                    松下電器産業株式会社内
  【氏名】
              児島 理恵
【発明者】
  【住所又は居所】
              大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
  【氏名】
              山田 昇
【特許出願人】
  【識別番号】
              000005821
  【氏名又は名称】
              松下電器産業株式会社
【代理人】
  【識別番号】
              100094145
  【弁理士】
  【氏名又は名称】
             小野 由己男
  【連絡先】
              06 - 6316 - 5533
【選任した代理人】
  【識別番号】
              100106367
  【弁理士】
  【氏名又は名称】
              稲積 朋子
【選任した代理人】
  【識別番号】
              100121120
  【弁理士】
  【氏名又は名称】
             渡辺 尚
【先の出願に基づく優先権主張】
  【出願番号】
             特願2003-82114
  【出願日】
             平成15年 3月25日
【手数料の表示】
  【予納台帳番号】
             020905
  【納付金額】
             21.000円
【提出物件の目録】
  【物件名】
             特許請求の範囲 1
  【物件名】
             明細書 1
  【物件名】
             図面 1
  【物件名】
             要約書 1
```

【包括委任状番号】

0213920

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

少なくとも二つの情報層を備えた情報記録媒体において、

光学的手段もしくは電気的手段によって結晶相と非晶質相との間で可逆的な相変化を起こす第1記録層を含む第1の情報層と、

光学的手段もしくは電気的手段によって結晶相と非晶質相との間で可逆的な相変化を起こす第2記録層を含む第2の情報層を少なくとも備え、

前記第1記録層がGe、Te、Biの3元素を含み、

前記第2記録層がS b E b E M 1 (但し、E M 1 は E V、E M n、E G a、E C e、E S e、A g、 E N n、T e、P b、B i 及E び A u から選ばれる少なくとも一つの元素)を含むことを特徴とする情報記録媒体。

【請求項2】

第1記録層が、さらにSbを含むことを特徴とする請求項1に記載の情報記録媒体。

【請求項3】

第1記録層が、さらにSnを含むことを特徴とする請求項1または2に記載の情報記録 媒体。

【請求項4】

第1記録層が、Biを1.0原子%以上含むことを特徴とする請求項1から3のいずれか一項に記載の情報記録媒体。

【請求項5】

第1記録層が、組成式

GeaBibTe3+a

(但し、 $0 < a \le 60$ 、1. $5 \le b \le 7$)

で表される請求項1に記載の情報記録媒体。

【請求項6】

第1記録層が、組成式

 $(Ge-M2)_aBi_bTe_{3+a}$

(但し、M2はSn及びPbから選ばれる少なくとも一つの元素であり、0 < $a \le 60$ 、

1. $5 \le b \le 7$

で表される請求項1に記載の情報記録媒体。

【請求項7】

第1記録層が、組成式

 $Ge_a(Bi-Sb)_bTe_{3+a}$

(但し、 $0 < a \le 60$ 、1. $5 \le b \le 7$)

で表される請求項2に記載の情報記録媒体。

【請求項8】

第1記録層が、組成式

 $(Ge-M2)_a (Bi-Sb)_b Te_{3+a}$

(但し、M2はSn及びPbから選ばれる少なくとも一つの元素であり、0<a≦60、

1. $5 \le b \le 7$)

で表される請求項2に記載の情報記録媒体。

【請求項9】

少なくとも二つの情報層を備えた情報記録媒体において、

光学的手段もしくは電気的手段によって結晶相と非晶質相との間で可逆的な相変化を起こす第1記録層を含む第1の情報層と、

光学的手段もしくは電気的手段によって結晶相と非晶質相との間で可逆的な相変化を起こす第2記録層を含む第2の情報層を少なくとも備え、

前記第1記録層がGe、Te、Sbの3元素を含み、

前記第2記録層がSbとM1(但し、M1はV、Mn、Ga、Ge、Se、Ag、In、Sn、Te、Pb、Bi及びAuから選ばれる少なくとも一つの元素)を含むことを特

出証特2004-3004083

徴とする情報記録媒体。

【請求項10】

第1記録層が、組成式

GeaSbbTe3+a

(但し、 $0 < a \le 60$ 、1. $5 \le b \le 7$)

で表される請求項9に記載の情報記録媒体。

【請求項11】

第1記録層が、組成式

 $(Ge-M2)_aSb_bTe_{3+a}$

(但し、M2 はSn 及びPb から選ばれる少なくとも一つの元素であり、 $0 < a \le 60$ 、

1. $5 \le b \le 7$)

で表される請求項9に記載の情報記録媒体。

【請求項12】

第2記録層が、組成式

 Sb_xM1_{100-x} (但し、 $50 \le x \le 95$ (原子%))

で表されることを特徴とする請求項1から11のいずれか一項に記載の情報記録媒体。

【請求項13】

第2記録層が、組成式

 Sb_yM1_{100-y} (但し、 $0 < y \le 20$ (原子%))

で表されることを特徴とする請求項1から11のいずれか一項に記載の情報記録媒体。

【請求項14】

第2記録層が、組成式

 $Ge_a(Bi-Sb)_bTe_{3+a}$

(但し、 $0 < a \le 60$ 、1. $5 \le b \le 7$)

で表される請求項1から11のいずれか一項に記載の情報記録媒体。

【請求項15】

第2記録層が、組成式

 $(Ge-M2)_a (Bi-Sb)_b Te_{3+a}$

(但し、M2はSn及びPbから選ばれる少なくとも一つの元素であり、0くa≤60、

1. $5 \le b \le 7$)

で表される請求項1から11のいずれか一項に記載の情報記録媒体。

【請求項16】

少なくとも二つの情報層を備えた情報記録媒体において、

光学的手段もしくは電気的手段によって結晶相と非晶質相との間で可逆的な相変化を起こす第1記録層を含む第1の情報層と、

光学的手段もしくは電気的手段によって結晶相と非晶質相との間で可逆的な相変化を起こす第2記録層を含む第2の情報層を少なくとも備え、

前記第1記録層及び前記第2記録層が、ともにGe、Te、Biの3元素を含むことを特徴とする情報記録媒体。

【請求項17】

第1記録層または第2記録層の少なくともいずれか一つが、Biを1.0原子%以上含むことを特徴とする請求項16に記載の情報記録媒体。

【請求項18】

第1記録層または第2記録層の少なくともいずれか一つが、組成式

GeaBibTe3+a

(但し、 $0 < a \le 60$ 、1. $5 \le b \le 7$)

で表される請求項16に記載の情報記録媒体。

【請求項19】

第1記録層または第2記録層の少なくともいずれか一つが、組成式

 $(Ge-M2)_aBi_bTe_{3+a}$

(但し、M2はSn及 \overline{O} Pbから選ばれる少なくとも一つの元素であり、0 < $a \le 6$ 0 、1 . $5 \le b \le 7$)

で表される請求項16に記載の情報記録媒体。

【請求項20】

第1記録層または第2記録層の少なくともいずれか一つの表面に接して設けられる界面 層をさらに備え、

前記界面層が、 Ga_2O_3 、 SnO_2 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 SiO_2 、 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、ZnO、Zr-N、Hf-N、Nb-N、Ta-N、Si-N、Cr-N、Ge-N、Al-N、Ge-Si-N、Ge-Cr-N、 YF_3 、 LaF_3 、 CeF_3 、 GdF_3 、 DyF_3 、 ErF_3 、 YbF_3 、C及びZnSから選ばれる少なくとも一つを含む請求項1から19のいずれか一項に記載の情報記録媒体。

【請求項21】

第1の情報層が、少なくとも第1入射側誘電体層、第1入射側界面層、第1記録層、第 1反入射側界面層、第1反射層、透過率調整層をこの順に備えることを特徴とする請求項 1から20のいずれか一項に記載の情報記録媒体。

【請求項22】

第2の情報層が、少なくとも第2入射側誘電体層、第2入射側界面層、第2記録層、第 2反入射側界面層、第2反入射側誘電体層、第2反射層をこの順に備えることを特徴とす る請求項1から21のいずれか一項に記載の情報記録媒体。

【請求項23】

第1情報層が、第2情報層に対して光学的手段側に配置される層である、請求項1から22のいずれか一項に記載の情報記録媒体。

【請求項24】

第1記録層の膜厚が9nm以下であることを特徴とする請求項1から23のいずれかー項に記載の情報記録媒体。

【請求項25】

第2記録層の膜厚が6nmから15nmであることを特徴とする請求項1から24のいずれか一項に記載の情報記録媒体。

【請求項26】

基板上に、少なくとも二つの情報層を備えた情報記録媒体の製造方法であって、

相変化を起こす第1記録層を成膜する工程と、

相変化を起こす第2記録層を成膜する工程とを含み、

前記第1記録層を成膜する工程がGe、Te、Biの3元素を含むスパッタリングターゲットを用い、

前記第2記録層を成膜する工程がSbとM1(但し、M1はV、Mn、Ga、Ge、Se、Ag、In、Sn、Pb、Te、Bi及びAuから選ばれる少なくとも一つの元素)を含むスパッタリングターゲットを用いることを特徴とする情報記録媒体の製造方法。

【請求項27】

第1記録層を成膜する工程で用いるスパッタリングターゲットがさらにSbを含むことを特徴とする請求項26に記載の情報記録媒体の製造方法。

【請求項28】

第1記録層を成膜する工程で用いるスパッタリングターゲットがさらにSnを含むことを特徴とする請求項26または27に記載の情報記録媒体。

【請求項29】

第1記録層を成膜する工程が、Biを0.5原子%以上含むスパッタリングターゲットを用いることを特徴とする請求項26から28のいずれか一項に記載の情報記録媒体の製造方法。

【請求項30】

第1記録層を成膜する工程で用いるスパッタリングターゲットにより成膜された第1記録層が、組成式

GeaBibTe3+a

(但し、 $0 < a \le 60$ 、1. $5 \le b \le 7$)

で表される範囲にあることを特徴とする請求項26に記載の情報記録媒体の製造方法。

【請求項31】

第1記録層を成膜する工程で用いるスパッタリングターゲットにより成膜された第1記録層が、組成式

 $(Ge-M2)_aBi_bTe_{3+a}$

(但し、M2はSn及OPbから選ばれる少なくとも一つの元素であり、 $0 < a \le 60$ 、 $1.5 \le b \le 7$)

で表される範囲にあることを特徴とする請求項26に記載の情報記録媒体の製造方法。

【請求項32】

第1記録層を成膜する工程で用いるスパッタリングターゲットにより成膜された第1記録層が、組成式

 $Ge_a (Bi-Sb)_b Te_{3+a}$

(但し、 $0 < a \le 60$ 、1. $5 \le b \le 7$)

で表される範囲にあることを特徴とする請求項27に記載の情報記録媒体の製造方法。

【請求項33】

第1記録層を成膜する工程で用いるスパッタリングターゲットにより成膜された第1記録層が、組成式

 $(Ge-M2)_a (Bi-Sb)_b Te_{3+a}$

(但し、M2はSn及VPbから選ばれる少なくとも一つの元素であり、 $0 < a \le 60$ 、 $1.5 \le b \le 7$)

で表される範囲にあることを特徴とする請求項27に記載の情報記録媒体の製造方法。

【請求項34】

少なくとも二つの情報層を備えた情報記録媒体の製造方法であって、

相変化を起こす第1記録層を成膜する工程と、

相変化を起こす第2記録層を成膜する工程とを含み、

前記第1記録層を成膜する工程がGe、Te、Sbの3元素を含むスパッタリングターゲットを用い、

前記第2記録層を成膜する工程がSbとM1(但し、M1はV、Mn、Ga、Ge、Se、Ag、In、Sn、Pb、Te、Bi及びAuから選ばれる少なくとも一つの元素)を含むスパッタリングターゲットを用いることを特徴とする情報記録媒体の製造方法。

【請求項35】

第1記録層を成膜する工程で用いるスパッタリングターゲットにより成膜された第1記録層が、組成式

 $Ge_aSb_bTe_{3+a}$

(但し、 $0 < a \le 60$ 、1. $5 \le b \le 7$)

で表される範囲にあることを特徴とする請求項34に記載の情報記録媒体の製造方法。

【請求項36】

第1記録層を成膜する工程で用いるスパッタリングターゲットにより成膜された第1記録層が、組成式

 $(Ge-M2)_aSb_bTe_{3+a}$

(但し、M2はSn及VPbから選ばれる少なくとも一つの元素であり、 $0 < a \le 60$ 、 $1.5 \le b \le 7$)

で表される範囲にあることを特徴とする請求項34に記載の情報記録媒体の製造方法。

【請求項37】

第2記録層を成膜する工程で用いるスパッタリングターゲットにより成膜された第2記録層が、組成式

S b_xM 1_{100-x} (但し、5 0 ≤ x ≤ 9 5 (原子%))

で表される範囲にあることを特徴とする請求項26から36のいずれか一項に記載の情報

出証特2004-3004083

記録媒体の製造方法。

【請求項38】

第2記録層を成膜する工程で用いるスパッタリングターゲットにより成膜された第2記録層が、組成式

 Sb_yM1_{100-y} (但し、 $0 < y \le 20$ (原子%))

で表される範囲にあることを特徴とする請求項26から36のいずれか一項に記載の情報記録媒体の製造方法。

【請求項39】

第2記録層を成膜する工程で用いるスパッタリングターゲットにより成膜された第2記録層が、組成式

 $Ge_a(Bi-Sb)_bTe_{3+a}$

(但し、 $0 < a \le 60$ 、1. $5 \le b \le 7$)

で表される範囲にあることを特徴とする請求項26から36のいずれか一項に記載の情報記録媒体の製造方法。

【請求項40】

第2記録層を成膜する工程で用いるスパッタリングターゲットにより成膜された第2記録層が、組成式

 $(Ge-M2)_a (Bi-Sb)_b Te_{3+a}$

(但し、M2はSn及 \overline{U} Pbから選ばれる少なくとも一つの元素であり、 $0 < a \le 60$ 、 $1.5 \le b \le 7$)

エ・ロ=ロ=1) で主されて毎円17

で表される範囲にあることを特徴とする請求項26から36のいずれか一項に記載の情報記録媒体の製造方法。

【請求項41】

少なくとも二つの情報層を備えた情報記録媒体の製造方法であって、

相変化を起こす第1記録層を成膜する工程と、

相変化を起こす第2記録層を成膜する工程とを含み、

前記第1記録層を成膜する工程及び前記第2記録層を成膜する工程が、ともにGe、Te、Biの3元素を含むスパッタリングターゲットを用いることを特徴とする情報記録媒体の製造方法。

【請求項42】

第2記録層を成膜する工程が、Biを0.5原子%以上含むスパッタリングターゲットを用いることを特徴とする請求項41に記載の情報記録媒体の製造方法。

【請求項43】

第2記録層を成膜する工程で用いるスパッタリングターゲットにより成膜された第2記録層が、組成式

GeaBib Te3+a

(但し、 $0 < a \le 60$ 、1. $5 \le b \le 7$)

で表される範囲にあることを特徴とする請求項41に記載の情報記録媒体の製造方法。

【請求項44】

第2記録層を成膜する工程で用いるスパッタリングターゲットにより成膜された第2記録層が、組成式

 $(Ge-M2)_aBi_bTe_{3+a}$

(但し、M2はSn及びPbから選ばれる少なくとも一つの元素であり、 $0 < a \le 60$ 、 $1.5 \le b \le 7$)

で表される範囲にあることを特徴とする請求項41に記載の情報記録媒体の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】情報記録媒体とその製造方法

【技術分野】

$[0\ 0\ 0\ 1]$

本発明は、光学的にまたは電気的に情報を記録、消去、書き換え、再生する情報記録媒体及びその製造方法に関するものである。

【背景技術】

[0002]

レーザビームを用いて光学的に情報を記録、消去、書き換え、再生する情報記録媒体として相変化形光学的情報記録媒体がある。相変化形光学的情報記録媒体への情報の記録、消去、書き換えには、その記録層(相変化材料層)が結晶相と非晶質相との間で可逆的に相変化を生じる現象を利用する。一般に、情報を記録する場合は、高パワー(記録パワー)のレーザビームを照射して記録層を溶融して急冷することによって、照射部を非晶質相にして情報を記録する。一方、情報を消去する場合は、記録時より低パワー(消去パワー)のレーザビームを照射して記録層を昇温して徐冷することにより、照射部を結晶相にして前の情報を消去する。したがって、相変化形光学的情報記録媒体では、高パワーレベルと低パワーレベルとの間でパワーを変調させたレーザビームを記録層に照射することによって、記録されている情報を消去しながら新しい情報を記録または書き換えすることが可能である(例えば、非特許文献1参照)。

[0003]

また、上記レーザビームを照射する代わりに、電流の印加により発生するジュール熱によって記録層の相変化材料を状態変化させることによって情報を記録する電気的相変化形情報記録媒体は、電流の印加により発生するジュール熱にはって記録層の相変化材料を結晶相(低抵抗)と非晶質相(高抵抗)との間で状態変化させ、結晶相と非晶質相との間の電気抵抗の違いを検出して情報として読みとるものである。電極に挟み込んだ非晶質相の記録層薄膜に電流を徐々に流していくと、ある関電流(threshold current)で記録層薄膜が結晶相に相変化し、電気抵抗が急激に低下する。また、結晶相の記録層薄膜に短時間幅の大電流パルスを印加することによって、記録層薄膜を溶融・急冷して高抵抗の非晶質相に戻すこともできるため、書き換え可能な情報記録媒体として用いることができる。結晶相と非晶質相との間の電気抵抗の違いは、通常の電気的手段によって簡単に検出可能であるから、このような記録層を用いることによって書き換え可能な情報記録媒体が得られる(例えば、非特許文献 2 参照)。

[0004]

相変化形光学的情報記録媒体の一例としては、発明者らが商品化した4.7 G B / D V D - R A M が挙げられる。4.7 G B / D V D - R A M の構成は、図10の情報記録媒体12に示すように、基板1上に、レーザー入射側から見て、入射側誘電体層2、入射側界面層3、記録層4、反入射側界面層5、反入射側誘電体層6、光吸収補正層7、反射層8を順に備えた7層構成である。

[0005]

入射側誘電体層 2 と反入射側誘電体層 6 は、光学距離を調節して記録層 4 への光吸収効率を高め、結晶相と非晶質相との反射率変化を大きくして信号振幅を大きくする光学的な働きと、記録時に高温となる記録層 4 から熱に弱い基板 1、ダミー基板 1 0 等を断熱する熱的な働きがある。従来より使用している、(Z n S)80(S i O2)20(m o 1 %)は、透明且つ高屈折率であり、低熱伝導率で断熱性も良く、機械特性及び耐湿性も良好な優れた誘電体材料である。なお、入射側誘電体層 2 と反入射側誘電体層 6 の膜厚は、マトリクス法(例えば、非特許文献 3 参照)に基づく計算により、記録層 4 の結晶相である場合とそれが非晶質相である場合の反射光量の変化が大きく、且つ記録層 4 での光吸収が大きくなる条件を満足するように厳密に決定することができる。

$[0\ 0\ 0\ 6]$

記録層4には、 $GeTe-Sb_2Te_3$ ライン上の擬二元系の相変化材料のGeの一部をSnで置換したGe-Sn-Sb-Teを含む高速結晶化材料を用いることにより、初期記録書き換え性能のみならず、優れた記録保存性(記録した信号を、長期保存後に再生できるかの指標)、及び書き換え保存性(記録した信号を、長期保存後に消去または書き換えできるかの指標)をも実現している。

$[0\ 0\ 0.7]$

入射側界面層 3 と反入射側界面層 5 は、入射側誘電体層 2 と記録層 4 、及び反入射側誘電体層 6 と記録層 4 との間で生じる物質移動を防止する機能を有する。この物質移動とは、入射側誘電体層 2 及び反入射側誘電体層 6 に(Z n S)80(S i O2)20(m o 1 %)を使用した場合に、レーザビームを記録層 4 に照射して記録・書き換えを繰り返す際、Sが記録層に拡散していく現象のことである。Sが記録層に拡散すると、繰り返し書き換え性能が悪化する(例えば、非特許文献 4 参照)。この繰り返し書き換え性能の悪化を防ぐには、G e を含む窒化物を入射側界面層 3 及び反入射側界面層 5 に使用すると良い(例えば、特許文献 1 参照)。

[0008]

以上のような技術により、優れた書き換え性能と高い信頼性を達成し、4.7GB/D VD-RAMを商品化するに至った。

[0009]

また、情報記録媒体をさらに大容量化するための技術として、さまざまな技術が検討されている。例えば、光学的情報記録媒体においては、従来の赤色レーザより短波長の青紫色レーザを用いたり、レーザビームが入射する側の基板の厚さを薄くして開口数 (NA)が大きい対物レンズを使用したりすることによって、レーザビームのスポット径をより小さくして高密度の記録を行う技術が検討されている。また、2つの情報層を備える光学的情報記録媒体を用いて記録容量を2倍に高め、且つその片側から入射するレーザビームによって2つの情報層の記録再生を行う技術も検討されている (例えば、特許文献2及び特許文献3参照)。

【非特許文献1】角田義人他「光ディスクストレージの基礎と応用」電気情報通信学会編、1995年、第2章

【非特許文献2】菊池誠監修「アモルファス半導体の基礎」オーム社、1982年、第8章

【非特許文献3】久保田広著「波動光学」岩波書店、1971年、第3章

【非特許文献 4】 N. Yamada et al., Japanese Journal of Applied Physics, Vol.3 7(1998), pp. 2104-2110

【特許文献1】特開平10-275360号公報

【特許文献2】特開2000-36130号公報

【特許文献3】特開2002-144736号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

$[0\ 0\ 1\ 0]$

情報記録媒体を大容量化するために、スポット径を小さくして記録を行うためには、小さな記録マークでも良好な形状に形成できる光学的情報記録媒体が必要である。スポット径を小さくして記録を行うと、記録層にレーザビームが照射される時間が相対的に短くなるため、小さな記録マークを形成するには、記録層の材料として結晶化速度の速い材料で記録層を形成するか、結晶化促進効果の高い界面層を記録層に接して設けることが必要となる。

[0011]

また、片側から2つの情報層を記録再生する光学的情報記録媒体(以下、2層光学的情報記録媒体という場合がある)では、レーザビームの入射側に近い情報層(以下、第1の情報層という)を透過したレーザビームを用いて、レーザビームの入射側から遠い情報層(以下、第2の情報層という)の記録再生を行うため、第1の情報層では記録層の膜厚を

極めて薄くして透過率を高める必要がある。しかし、記録層が薄くなると、記録層が結晶化する際に、形成される結晶核が減少し、また、原子の移動できる距離が短くなる。このため、記録層の膜厚が薄いほど結晶相が形成されにくくなる(結晶化速度が低下する)。

$[0\ 0\ 1\ 2]$

さらに、情報記録媒体の情報の記録時間を短くして情報の転送レートを高くすると、結晶化のための時間は短くなってしまう。このため、高い転送レートに対応する情報記録媒体を実現するには、記録層の結晶化能を高める必要がある。また、高い転送レートで情報を記録した場合には、低い転送レートで記録した場合に比べ、昇温後の冷却速度が速いため、記録後の非晶質相に微結晶核が形成される割合が低くなる。つまり、より安定な非晶質相になりやすい。非晶質相は長期保存後にさらに安定なエネルギー状態に変化してしまう傾向があるため、高い転送レートで情報を記録した場合、記録層がさらに結晶化しにくくなり書き換え保存性が悪化する。

[0013]

発明者らの実験では、記録層の材料として $GeTe-Sb_2Te_3$ ライン上の擬二元系及びその近傍の組成において、Geo一部をSnで置換した組成を用いることで、記録層の結晶化速度(結晶化能)を向上できることがわかっている。この場合、置換するSnの量を増やしていくと、結晶相と非晶質相との間の光学変化が小さくなるため、信号振幅が低下してしまう。また、Snの量が増えると記録した非晶質相が徐々に結晶化してしまうため、特に低い転送レートで情報を記録した場合、記録保存性が悪くなる。

$[0\ 0\ 1\ 4]$

以上のように、情報記録媒体の大容量化に伴い、高い転送レートでの書き換え保存性と 低い転送レートでの記録保存性を一つの情報記録媒体で両立することが困難となる。

$[0 \ 0.15]$

本発明は、上記課題を解決した、記録層の結晶化能を向上させ、高い転送レートでの書き換え保存性と低い転送レートでの記録保存性を両立し、且つ良好な繰り返し書き換え性能を有する多層情報記録媒体、特に2層情報記録媒体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

[0016]

上記目的を達成するため、本発明の情報記録媒体は、少なくとも二つの情報層を備えた情報記録媒体において、光学的手段もしくは電気的手段によって結晶相と非晶質相との間で可逆的な相変化を起こす第1記録層を含む第1の情報層と、光学的手段もしくは電気的手段によって結晶相と非晶質相との間で可逆的な相変化を起こす第2記録層を含む第2の情報層を少なくとも備え、第1記録層がGe、Te、Biの3元素を含み、第2記録層がSbとM1(但し、M1はV、Mn、Ga、Ge、Se、Ag、In、Sn、Te、Pb、Bi及びAuから選ばれる少なくとも一つの元素)を含むことを特徴とする。このことにより、第1の情報層及び第2の情報層が、ともに高い転送レートでの書き換え保存性と低い転送レートでの記録保存性を両立した情報記録媒体が得られる。

[0017]

なお、第1記録層が、さらにS b を含んでもよい。この場合は、第1記録層がG e、T e、B i 、S b O 4 元素を含む。S b が熱的安定性を向上させるため、低い転送レートでの記録保存性を向上することができる。

[0018]

また、第1記録層が、さらにSnを含んでもよい。この場合は、第1記録層がGe、Te、Bi、Snの4元素を含む。<math>Snが結晶化能を向上させるため、高い転送レートでの書き換え保存性を向上することができる。

[0019]

また、第1記録層が、Biを1.0原子%以上含んでもよい。このことにより、高い転送レートでの書き換え保存性と低い転送レートでの記録保存性を両立することができる。

[0020]

本発明の情報記録媒体では、第1記録層が、組成式GeaBibTe3+a(但し、0<a

 ≤ 60 、1. $5 \leq b \leq 7$)で表されるものでもよい。この情報記録媒体によれば、高い転送レートでの書き換え保存性と低い転送レートでの記録保存性を両立することができる。

[0021]

本発明の情報記録媒体では、第1記録層が、組成式(Ge-M2) $_aBi_bTe_{3+a}$ (但し、M2はSn及 $_D$ 0 から選ばれる少なくとも一つの元素)で表されるものでもよい。この情報記録媒体によれば、 $Ge-Bi-Te_3$ 元系組成のGeを置換したSn、 $_D$ 0 が結晶化能を向上させ、高い転送レートでの書き換え保存性を向上することができる。特に、M20 が第1記録層の組成に対して15%以下であることが好ましい。M20 の組成が大きいと第1記録層からの信号振幅が低下するためである。

[0022]

本発明の情報記録媒体では、第1記録層が、組成式 $Gea(Bi-Sb)_bTe_{3+a}$ で表されるものでもよい。この情報記録媒体によれば、 $Ge-Bi-Te_3$ 元系組成のBie置換したSbが熱的安定性を向上させ、低い転送レートでの記録保存性を向上することができる。

[0023]

本発明の情報記録媒体では、第1記録層が、組成式(Ge-M2)。(Bi-Sb) $_bTe_{3+a}$ で表されるものでもよい。この情報記録媒体によれば、 $Ge-Bi-Te_3$ 元系組成のGeを置換したSn、Pbが結晶化能を向上させ、且OBi を置換したSbが熱的安定性を向上させるため、高い転送レートでの書き換え保存性と低い転送レートでの記録保存性を両立することができる。特に、M2が第1記録層の組成に対して15%以下であることが好ましい。M2の組成が大きいと第1記録層からの信号振幅が低下するためである

[0024]

なお、第1記録層が組成式 $Ge_aBi_bTe_{3+a}$ 、(Ge-M2) $_aBi_bTe_{3+a}$ 、 Ge_a (Bi-Sb) $_bTe_{3+a}$ 、及び(Ge-M2) $_a$ (Bi-Sb) $_bTe_{3+a}$ で表される材料を用いることにより、第1記録層が結晶相のときの第1の情報層の透過率 T_c (%)と第1記録層が非晶質相のときの第1の情報層の透過率 T_a (%)との差を5%以下に小さくすることができる。

[0025]

また、上記目的を達成するため、本発明の情報記録媒体は、少なくとも二つの情報層を備えた情報記録媒体において、光学的手段もしくは電気的手段によって結晶相と非晶質相との間で可逆的な相変化を起こす第1記録層を含む第1の情報層と、光学的手段もしくは電気的手段によって結晶相と非晶質相との間で可逆的な相変化を起こす第2記録層を含む第2の情報層を少なくとも備え、第1記録層がGe、Te、Sbの3元素を含み、第2記録層がSbとM1(但し、M1はV、Mn、Ga、Ge、Se、Ag、In、Sn、Te、Pb、Bi及びAuから選ばれる少なくとも一つの元素)を含むことを特徴とする。このことにより、第1の情報層及び第2の情報層が、ともに高い転送レートでの書き換え保存性と低い転送レートでの記録保存性を両立した情報記録媒体が得られる。

[0026]

本発明の情報記録媒体では、第1記録層が、組成式 $Ge_aSb_bTe_{3+a}$ (但し、 $0 < a \le 60$ 、1. $5 \le b \le 7$) で表されるものでもよい。この情報記録媒体によれば、特に低い転送レートでの記録保存性を向上することができる。

[0027]

本発明の情報記録媒体では、第1記録層が、組成式(Ge-M2) $_aSb_bTe_{3+a}$ (但し、M2はSn及びPbから選ばれる少なくとも一つの元素)で表されるものでもよい。この情報記録媒体によれば、 $Ge-Sb-Te_3$ 元系組成のGeを置換したSn、Pbが結晶化能を向上させ、高い転送レートでの書き換え保存性を向上することができる。特に、M2が第1記録層の組成に対して15%以下であることが好ましい。M2の組成が大きいと第1記録層からの信号振幅が低下するためである。

[0028]

なお、第1記録層が組成式 $Ge_aSb_bTe_{3+a}$ 、(Ge-M2) $_aSb_bTe_{3+a}$ 、で表される材料を用いることにより、第1記録層が結晶相のときの第1の情報層の透過率 T_c (%)と第1記録層が非晶質相のときの第1の情報層の透過率 T_a (%)との差を5%以下に小さくすることができる。

[0029]

本発明の情報記録媒体では、第2記録層が、組成式 Sb_xM1_{100-x} (但し、 $50 \le x \le 95$ (原子%))で表されるものでもよい。この情報記録媒体によれば、高い転送レートでの書き換え保存性と低い転送レートでの記録保存性を両立することができる。

[0030]

本発明の情報記録媒体では、第2記録層が、組成式 Sb_yM1_{100-y} (但し、 $0 < y \le 2$ 0(原子%))で表されるものでもよい。この情報記録媒体によれば、高い転送レートでの書き換え保存性と低い転送レートでの記録保存性を両立することができる。

[0031]

本発明の情報記録媒体では、第2記録層が、組成式 $Gea(Bi-Sb)_bTe_{3+a}$ で表されるものでもよい。この情報記録媒体によれば、 $Ge-Bi-Te_3$ 元系組成のBie置換したSbが熱的安定性を向上させ、低い転送レートでの記録保存性を向上することができる。

[0032]

本発明の情報記録媒体では、第2記録層が、組成式(Ge-M2)。(Bi-Sb)。 Te_{3+a} で表されるものでもよい。この情報記録媒体によれば、 $Ge-Bi-Te_3$ 元系組成のGeを置換したSn、Pbが結晶化能を向上させ、且つBiを置換したSbが熱的安定性を向上させるため、高い転送レートでの書き換え保存性と低い転送レートでの記録保存性を両立することができる。特に、M2が第2記録層の組成に対して15%以下であることが好ましい。M2の組成が大きいと第2記録層からの信号振幅が低下するためである

[0033]

また、上記目的を達成するため、本発明の情報記録媒体は、少なくとも二つの情報層を備えた情報記録媒体において、光学的手段もしくは電気的手段によって結晶相と非晶質相との間で可逆的な相変化を起こす第1記録層を含む第1の情報層と、光学的手段もしくは電気的手段によって結晶相と非晶質相との間で可逆的な相変化を起こす第2記録層を含む第2の情報層を少なくとも備え、第1記録層及び第2記録層が、ともにGe、Te、Biの3元素を含むことを特徴とする。このことにより、第1の情報層及び第2の情報層が、ともに高い転送レートでの書き換え保存性と低い転送レートでの記録保存性を両立した情報記録媒体が得られる。

[0034]

なお、第1記録層または第2記録層の少なくともいずれか一つが、Biを1.0原子%以上含んでもよい。このことにより、高い転送レートでの書き換え保存性と低い転送レートでの記録保存性を両立することができる。

[0035]

本発明の情報記録媒体では、第1記録層または第2記録層の少なくともいずれか一つが、組成式GeaBibTe3+aで表されるものでもよい。この情報記録媒体によれば、高い転送レートでの書き換え保存性と低い転送レートでの記録保存性を両立することができる

[0036]

本発明の情報記録媒体では、第1記録層または第2記録層の少なくともいずれか一つが、組成式(Ge-M2) $_aBi_bTe_{3+a}$ で表されるものでもよい。この情報記録媒体によれば、 $Ge-Bi-Te_3$ 元系組成のGeを置換したSn、Pbが結晶化能を向上させ、高い転送レートでの書き換え保存性を向上することができる。特に、M2が記録層の組成に対して15%以下であることが好ましい。M2の組成が大きいと記録層からの信号振幅が低下するためである。

[0037]

[0038]

本発明の情報記録媒体では、第1の情報層が、少なくとも第1入射側誘電体層、第1入 射側界面層、第1記録層、第1反入射側界面層、第1反射層、透過率調整層をこの順に備 えてもよい。この構成によれば、第1の情報層の透過率が高く、且つ消去性能が良く書き 換え性能が良好な情報記録媒体が得られる。

[0039]

本発明の情報記録媒体では、第2の情報層が、少なくとも第2入射側誘電体層、第2入 射側界面層、第2記録層、第2反入射側界面層、第2反入射側誘電体層、第2反射層をこ の順に備えてもよい。この構成によれば、第2の情報層の記録感度が高く、且つ消去性能 が良く書き換え性能が良好な情報記録媒体が得られる。

[0040]

本発明の情報記録媒体では、第1情報層は、第2情報層に対して光学的手段側に配置される層である。このため、光学的手段からのレーザービームは第1情報層を透過して第2情報層に到達する。

[0041]

本発明の情報記録媒体では、第1記録層の膜厚が9nm以下であってもよい。この構成によれば、第1の情報層の透過率が高く、且つ消去性能が良く書き換え性能が良好な情報記録媒体が得られる。

[0042]

本発明の情報記録媒体では、第2記録層の膜厚が6nmから15nmであってもよい。 この構成によれば、第2の情報層の記録感度が高く、且つ消去性能が良く書き換え性能が 良好な情報記録媒体が得られる。

[0043]

また、上記目的を達成するため、本発明の情報記録媒体の製造方法は、基板上に、少なくとも二つの情報層を備えた情報記録媒体の製造方法であって、相変化を起こす第1記録層を成膜する工程と、相変化を起こす第2記録層を成膜する工程とを含み、第1記録層を成膜する工程がGe、Te、Biの3元素を含むスパッタリングターゲットを用い、第2記録層を成膜する工程がSbとM1(但し、M1はV、Mn、Ga、Ge、Se、Ag、In、Sn、Te、Pb、Bi及びAuから選ばれる少なくとも一つの元素)を含むスパッタリングターゲットを用いることを特徴とする。この方法により、第1記録層がGe、Te、Biの3元素を含み、第2記録層がSbとM1を含む情報記録媒体を製造できる。

$[0\ 0\ 4\ 4]$

また、第1記録層を成膜する工程で用いるスパッタリングターゲットがさらにSbを含んでもよい。この方法により、第1記録層がGe、Sb、Te、Biの4元素を含む情報記録媒体を製造できる。

[0045]

また、第1記録層を成膜する工程で用いるスパッタリングターゲットがさらにSnを含んでもよい。この方法により、第1記録層がGe、Sn、Te、Biの4元素を含む情報記録媒体を製造できる。

[0046]

本発明の情報記録媒体の製造方法では、第1記録層を成膜する工程が、Biを0.5原子%以上含むスパッタリングターゲットを用いてもよい。

[0047]

本発明の情報記録媒体の製造方法では、第1記録層を成膜する工程で用いるスパッタリングターゲットにより成膜された第1記録層が、組成式 $Ge_aBi_bTe_{3+a}$ (但し、 $0<a\le 60$ 、1. $5\le b\le 7$)で表される範囲にあるようにスパッタリングターゲットの組成を選んでもよい。

[0048]

本発明の情報記録媒体の製造方法では、第1記録層を成膜する工程で用いるスパッタリングターゲットにより成膜された第1記録層が、組成式(Ge-M2) $_aBi_bTe_{3+a}$ (但し、M2 はSn 及UP b から選ばれる少なくとも一つの元素)で表される範囲にあるようにスパッタリングターゲットの組成を選んでもよい。

[0049]

本発明の情報記録媒体の製造方法では、第1記録層を成膜する工程で用いるスパッタリングターゲットにより成膜された第1記録層が、組成式 $Gea(Bi-Sb)_bTe_{3+a}$ で表される範囲にあるようにスパッタリングターゲットの組成を選んでもよい。

[0050]

また、上記目的を達成するため、本発明の情報記録媒体の製造方法は、少なくとも二つの情報層を備えた情報記録媒体の製造方法であって、相変化を起こす第1記録層を成膜する工程と、相変化を起こす第2記録層を成膜する工程とを含み、第1記録層を成膜する工程がGe、Te、Sbの3元素を含むスパッタリングターゲットを用い、第2記録層を成膜する工程がSbとM1(但し、M1はV、Mn、Ga、Ge、Se、Ag、In、Sn、Te、Pb、Bi及びAuから選ばれる少なくとも一つの元素)を含むスパッタリングターゲットを用いることを特徴とする。この方法により、第1記録層がGe、Te、Sbの3元素を含み、第2記録層がSbとM1を含む情報記録媒体を製造できる。

[0051]

本発明の情報記録媒体の製造方法では、第1記録層を成膜する工程で用いるスパッタリングターゲットにより成膜された第1記録層が、組成式 $Ge_aSb_bTe_{3+a}$ (但し、 $0<a\leq 60$ 、1. $5\leq b\leq 7$)で表される範囲にあるようにスパッタリングターゲットの組成を選んでもよい。

[0052]

本発明の情報記録媒体の製造方法では、第1記録層を成膜する工程で用いるスパッタリングターゲットにより成膜された第1記録層が、組成式(Ge-M2)aSbbTe3+a(但し、M2はSn及びPbから選ばれる少なくとも一つの元素)で表される範囲にあるようにスパッタリングターゲットの組成を選んでもよい。

[0053]

本発明の情報記録媒体の製造方法では、第1記録層を成膜する工程で用いるスパッタリングターゲットにより成膜された第1記録層が、組成式(Ge-M2)a(Bi-Sb)b Te_{3+a} で表される範囲にあるようにスパッタリングターゲットの組成を選んでもよい。

[0054]

本発明の情報記録媒体の製造方法では、第2記録層を成膜する工程で用いるスパッタリングターゲットにより成膜された第2記録層が、組成式 Sb_xM1_{100-x} (但し、 $50 \le x \le 95$ (原子%))で表される範囲にあるようにスパッタリングターゲットの組成を選んでもよい。

[0055]

本発明の情報記録媒体の製造方法では、第2記録層を成膜する工程で用いるスパッタリングターゲットにより成膜された第2記録層が、組成式SbyM1100-y(但し、0 < y ≤ 20(原子%))で表される範囲にあるようにスパッタリングターゲットの組成を選んでもよい。

[0056]

本発明の情報記録媒体の製造方法では、第2記録層を成膜する工程で用いるスパッタリングターゲットにより成膜された第2記録層が、組成式Gea(Bi-Sb)_bTe_{3+a}で表される範囲にあるようにスパッタリングターゲットの組成を選んでもよい。

[0057]

本発明の情報記録媒体の製造方法では、第2記録層を成膜する工程で用いるスパッタリングターゲットにより成膜された第2記録層が、組成式(Ge-M2)。(Bi-Sb)_bTe_{3+a}で表される範囲にあるようにスパッタリングターゲットの組成を選んでもよい。

[0058]

また、上記目的を達成するため、本発明の情報記録媒体の製造方法は、少なくとも二つの情報層を備えた情報記録媒体の製造方法であって、相変化を起こす第1記録層を成膜する工程と、相変化を起こす第2記録層を成膜する工程とを含み、第1記録層を成膜する工程及び第2記録層を成膜する工程が、ともにGe、Te、Biの3元素を含むスパッタリングターゲットを用いることを特徴とする。この方法により、第1記録層及び第2記録層がともにGe、Te、Biの3元素を含む情報記録媒体を製造できる。

[0059]

本発明の情報記録媒体の製造方法では、第2記録層を成膜する工程が、Biを0.5原子%以上含むスパッタリングターゲットを用いてもよい。

[0060]

本発明の情報記録媒体の製造方法では、第2記録層を成膜する工程で用いるスパッタリングターゲットにより成膜された第2記録層が、組成式GeaBibTe3+aで表される範囲にあるようにスパッタリングターゲットの組成を選んでもよい。

[0061]

本発明の情報記録媒体の製造方法では、第2記録層を成膜する工程で用いるスパッタリングターゲットにより成膜された第2記録層が、組成式(Ge-M2)。BibTe3+aで表される範囲にあるようにスパッタリングターゲットの組成を選んでもよい。

【発明の効果】

$[0\ 0\ 6\ 2\]$

以上のように本発明の情報記録媒体によれば、少なくとも二つの情報層を備える場合に、光学的手段もしくは電気的手段によって結晶相と非晶質相との間で可逆的な相変化を起こす第1記録層を含む第1の情報層と、結晶相と非晶質相との間で可逆的な相変化を起こす第2記録層を含む第2の情報層を少なくとも備え、第1記録層がGe、Te、Biの3元素を含み、第2記録層がSbとM1(但し、M1はV、Mn、Ga、Ge、Se、Ag、In、Sn、Te、Pb、Bi及びAuから選ばれる少なくとも一つの元素)を含むことにより、第1の情報層、及び第2の情報層が、共に高い転送レートでの書き換え保存性と低い転送レートでの記録保存性を両立し、且つ良好な繰り返し書き換え性能を有する情報記録媒体が得られる。

[0063]

また、本発明の情報記録媒体の製造方法によれば、本発明の情報記録媒体を容易に製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

[0064]

以下、本発明の実施の形態について図面を参照しながら説明する。なお、以下の実施形態は一例であり、本発明は以下の実施形態に限定されない。また、以下の実施形態では、同一の部分については同一の符号を付して重複する説明を省略する場合がある。

[0065]

(実施形態1)

実施形態1では、本発明の情報記録媒体の一例を説明する。実施形態1の情報記録媒体15の一部断面図を図1に示す。情報記録媒体15は、片面からのレーザビーム11の照射によって情報の記録再生が可能な多層光学的情報記録媒体である。

[0066]

情報記録媒体15では、基板14上に光学分離層20、19、17等を介して順次積層されたN組(NはN≥2を満たす自然数)の情報層21、18、第1の情報層16、及び透明層13により構成されている。ここで、レーザビーム11の入射側から数えて(N-1)組目までの第1の情報層16、情報層18(以下、レーザビーム11の入射側から数えてN組目の情報層を「第Nの情報層」と記す。)は、光透過形の情報層である。

[0067]

透明層13の材料は、光硬化性樹脂(特に紫外線硬化性樹脂)や遅効性樹脂等の樹脂、あるいは誘電体等からなり、使用するレーザビーム11に対して光吸収が小さいことが好ましく、短波長域において光学的に複屈折が小さいことが好ましい。また、透明層13は、透明な円盤状のポリカーボネートまたはアモルファスポリオレフィンまたはPMMA等の樹脂またはガラスを用いてもよい。この場合、透明層13は、光硬化性樹脂(特に紫外線硬化性樹脂)や遅効性樹脂等の樹脂によって第1入射側誘電体層102に貼り合わせることが可能である。

[0068]

レーザビーム 1 1 の波長 λ は、レーザビーム 1 1 を集光した際のスポット径が波長 λ によって決まってしまう(波長 λ が短いほど、より小さなスポット径に集光可能)ため、高密度記録の場合、特に 4 5 0 n m以下であることが好ましく、また、 3 5 0 n m 未満では透明層 1 3 等による光吸収が大きくなってしまうため、 3 5 0 n m ~ 4 5 0 n m の範囲内であることがより好ましい。

[0069]

基板14は、透明で円盤状の基板である。基板14は、例えば、ポリカーボネートやアモルファスポリオレフィンやPMMA等の樹脂、またはガラスを用いることができる。

[0070]

基板 14 の情報層 2 1 側の表面には、必要に応じてレーザビームを導くための案内溝が形成されていてもよい。基板 14 の情報層 2 1 側と反対側の表面は、平滑であることが好ましい。基板 14 の材料としては、転写性・量産性に優れ、低コストであることから、ポリカーボネートが特に有用である。なお、基板 14 の厚さは、十分な強度があり、且つ情報記録媒体 15 の厚さが 1.2 mm程度となるよう、0.5 mm ~ 1.2 mmの範囲内であることが好ましい。なお、透明層 13 の厚さが 0.6 mm程度(15 mm ~ 1 mm ~ 15 mm \sim

$[0\ 0\ 7\ 1]$

光学分離層20、19、17等は、光硬化性樹脂(特に紫外線硬化性樹脂)や遅効性樹脂等の樹脂、あるいは誘電体等からなり、使用するレーザビーム11に対して光吸収が小さいことが好ましく、短波長域において光学的に複屈折が小さいことが好ましい。

[0072]

[0073]

光学分離層20、19、17等において、レーザビーム11の入射側の表面には、必要

に応じてレーザビームを導くための案内溝が形成されていてもよい。

[0074]

この場合、片側からのレーザビーム 11 の照射のみにより、第K の情報層(K は $1 < K \le N$ の自然数)を第 $1 \sim$ 第(K - 1)の情報層を透過したレーザビーム 11 によって記録再生することが可能である。

[0075]

なお、第1の情報層から第Nの情報層のいずれかを、再生専用タイプの情報層(ROM (Read Only Memory))、あるいは1回のみ書き込み可能な追記型の情報層(WO (Write Once))としてもよい。

[0076]

以下、第1の情報層16の構成について詳細に説明する。

第1の情報層16は、レーザビーム11の入射側から順に配置された第1入射側誘電体層102、第1入射側界面層103、第1記録層104、第1反入射側界面層105、第1反射層108、及び透過率調整層109を備える。

[0077]

第1入射側誘電体層102は、誘電体からなる。この第1入射側誘電体層102は、第1記録層104の酸化、腐食、変形等を防止する働きと、光学距離を調整して第1記録層104の光吸収効率を高める働き、及び記録前後の反射光量の変化を大きくして信号振幅を大きくする働きとを有する。第1入射側誘電体層102には、例えばTi〇2、Zr〇2、HfO2、ZnO、Nb2О5、Ta2О5、SiO2、Al2〇3、Bi2〇3、Cr2〇3、SnO2、Ga2〇3などの酸化物を用いることができる。また、C-N、Ti-N、Zr-N、Hf-N、Nb-N、Ta-N、Si-N、Ge-N、Cr-N、Al-N、Ge-Si-N、Ge-Cr-Nなどの窒化物を用いることもできる。また、ZnSなどの硫化物やSiCなどの炭化物、YF3、LaF3、CeF3、GdF3、DyF3、ErF3、YbF3などの弗化物、あるいはCを用いることもできる。また、上記材料の混合物を用いることもできる。例えば、ZnSとSiO2との混合物であるZnS-SiO2は、第1入射側誘電体層102の材料として特に優れている。ZnS-SiO2は、非晶質材料で、屈折率が高く、成膜速度が速く、機械特性及び耐湿性が良好である。

[0078]

第1入射側誘電体層102の膜厚は、マトリクス法に基づく計算により、第1記録層104の結晶相である場合とそれが非晶質相である場合の反射光量の変化が大きく、且つ第1記録層104での光吸収が大きく、且つ第1の情報層16の透過率が大きくなる条件を満足するように厳密に決定することができる。

[0079]

第1入射側界面層103は、繰り返し記録によって第1入射側誘電体層102と第1記録層104との間で生じる物質移動を防止する働きがある。第1入射側界面層103は、光の吸収が少なく記録の際に溶けない高融点な材料で、且つ、第1記録層104との密着性が良い材料であることが好ましい。記録の際に溶けない高融点な材料であることは、高パワーのレーザビーム11を照射した際に、溶けて第1記録層104に混入しないために必要な特性である。第1入射側界面層103の材料が混入すると、第1記録層104の組成が変わり、書き換え性能が著しく低下する。また、第1記録層104と密着性が良い材料であることは、信頼性確保に必要な特性である。

[0800]

によって、第1記録層104と部分的に接して形成しても、繰り返し書き換え性能に優れ、信頼性の高い情報記録媒体15が実現できる。第1記録層104との密着性を確保するため、 $Cr_2O_3-M3O_2$ 中の Cr_2O_3 の含有量は10mol%以上あることが好ましく、第1入射側界面層103での光吸収を小さく保つため60mol%以下であることが好ましい(Cr_2O_3 が多くなると光吸収が増加する傾向にある)。より好ましくは、20mol%以上50mol%以下である。

[0081]

また、Cは記録層との密着性が良好であるため、第1入射側界面層103として用いるのに優れた材料である。Cは安価な材料でもあるため好ましい。

[0082]

第1入射側界面層103には、Cr、M3、Oo0他にさらにSi を含む材料を用いても良く、その中でもCr とOo0がCr 2O3を形成し、M3 とOo0がM3 O2を形成し、Si とOo0がSi O2を形成して、Si O2とCr 2O3とM3 O2の混合物になっていることが好ましい。Si O2を含ませることにより、透明性が高くなり、記録性能に優れた第1の情報層16を実現できる。Si O2 Cr 2O3 Cr A3 C2 Cr0 A4 Cr0 A5 Cr0 A6 Cr0 A6 Cr0 Cr

[0083]

第1入射側界面層103の膜厚は、第1入射側界面層103での光吸収によって第1の情報層16の記録前後の反射光量の変化が小さくならないよう、1 $nm\sim10nm$ の範囲内であることが望ましく、 $2nm\sim7nm$ の範囲内にあることがより好ましい。

[0084]

[0085]

第1反入射側界面層 105 には、第1入射側界面層 103 と同様、Cr、M3、Oの他にさらにSi を含む材料を用いても良く、その中でもCr とOが Cr_2O_3 を形成し、M3 とOが $M3O_2$ を形成し、Si とOがSi O_2 を形成して、Si O_2 と Cr_2O_3 と $M3O_2$ の混合物になっていることが好ましい。Si O_2 - Cr_2O_3 - $M3O_2$ 中のSi O_2 の含有量は、第1記録層 104 との密着性を確保するため第1入射側界面層 103 のそれより少ない 40 mol 9 以下であることが好ましい。より好ましくは、9 mol 9 以下であることが好ましい。また、良好な記録書き換え性能を確保するため、9 i 9 と 9 Cr9 O 9 の含有量の和は 9 9 mol 9 以下であることが好ましい。

[0086]

第1反入射側界面層 105の膜厚は、2nm~75nmの範囲内であることが好ましく、2nm~40nmの範囲内であることがより好ましい。第1反入射側界面層 105の膜厚をこの範囲内で選ぶことによって、第1記録層 104で発生した熱を効果的に第1反射層 108側に拡散させることができる。

[0087]

第1記録層104の材料は、レーザビーム11の照射によって結晶相と非晶質相との間

で可逆的な相変化を起こす材料からなる。第1記録層104は、例えばGe、Te、Bi の3元素を含む材料で形成できる。なお、第1記録層104は、Bi を1. 0原子%以上含むことが好ましい。具体的には、第1記録層104は、 $GeaBibTe_{3+a}$ で表される材料で形成でき、非晶質相が安定で低い転送レートでの記録保存性が良好で、融点の上昇と結晶化速度の低下が少なく高い転送レートでの書き換え保存性が良好となるよう0<a \leq 60の関係を満たすことが望ましく、 $4\leq$ a \leq 40の関係を満たすことがより好ましい。また、非晶質相が安定で、結晶化速度の低下が少ない1. $5\leq$ b \leq 7の関係を満たすことが好ましく、 $2\leq$ b \leq 4の関係を満たすことがより好ましい。

[0088]

[0089]

また、第1記録層104は、Ge、Sb、Te、Bi 04 元素を含む材料で形成することもできる。具体的には、第1記録層104 は、Gea (Bi-Sb) $_b$ Te_{3+a} で表される材料で形成できる。この材料を用いた場合、Bi を置換したSb が非晶質相を安定にするため、低い転送レートでの記録保存性を向上することができる。この材料を用いる場合も、0 < $a \le 60$ (より好ましくは $4 \le a \le 40$)、且 $01.5 \le b \le 7$ (より好ましくは $12 \le b \le 12$) であることが好ましい。

[0090]

また、第1記録層104は、組成式(Ge-M2)。(Bi-Sb) $_bTe_{3+a}$ で表される材料で形成しても良い。この材料を用いる場合も、 $0 < a \le 60$ (より好ましくは $4 \le a \le 40$)、且つ $1.5 \le b \le 7$ (より好ましくは $2 \le b \le 4$)であることが好ましい。M2が第1記録層104の組成に対して15%以下であることが好ましい。

[0091]

また、第1の記録層104は、Ge、Te、Sbの3元素を含む材料で形成することもできる。具体的には、第1記録層104は、<math>GeaSbbTe3+aで表される材料で形成できる。この材料を用いた場合、Sbが非晶質相を安定にするため、低い転送レートでの記録保存性を向上することができる。この材料を用いる場合も、 $0 < a \le 60$ (より好ましくは、 $0 < a \le 40$ 、且つ1. $5 \le b \le 7$ (より好ましくは $2 \le b \le 4$)であることが好ましい。

[0092]

また、第1記録層104は、組成式(Ge-M2) $_aSb_bTe_{3+a}$ で表される材料で形成しても良い。この材料を用いた場合、Geを置換した元素M2が結晶化能を向上させるため、第1記録層104の膜厚が薄い場合でも十分な消去率が得られる。この材料を用いる場合も、 $0 < a \le 60$ (より好ましくは、 $0 < a \le 40$ 、且つ1. $5 \le b \le 7$ (より好ましくは2 $\le b \le 4$)であることが好ましく、M2が第1記録層104の組成に対して15%以下であることが好ましい。

[0093]

第1の情報層 16 は、レーザビーム 11 の入射側から第1の情報層 16 より遠い側にある情報層に記録再生の際に必要なレーザ光量を到達させるため、第1の情報層 16 の透過率を高くする必要がある。このため、第1記録層 104 の膜厚は、9nm以下であることが好ましく、4nm 8nm の範囲内であることがより好ましい。

[0094]

第1反射層108は、第1記録層104に吸収される光量を増大させるという光学的な機能を有する。また、第1反射層108は、第1記録層104で生じた熱を速やかに拡散

させ、第1記録層104を非晶質化しやすくするという熱的な機能も有する。さらに、第 1反射層108は、使用する環境から多層膜を保護するという機能も有する。

[0095]

第1反射層108の材料には、例えばAg、Au、Cu及びAlといった熱伝導率が高い単体金属を用いることができる。また、Al-Cr、Al-Ti、Au-Pd、Au-Cr、Ag-Pd、Ag-Pd-Cu、Ag-Pd-Ti、Ag-Ru-Au、Ag-Cu-Ni、Ag-Zn-Al、Ag-Nd-Au、Ag-Nd-CuまたはCu-Siといった合金を用いることもできる。特にAg合金は、熱伝導率が大きいため、第1反射層108の材料として好ましい。第1反射層108の膜厚は、第1の情報層16の透過率をできるだけ高くするため、3nm-15nmの範囲内であることが好ましく、8nm-12nmの範囲内であることがより好ましい。第1反射層108の膜厚がこの範囲内にあることにより、その熱拡散機能が十分で、且つ第1の情報層16の反射率が確保でき、さらに第1の情報層16の透過率も十分となる。

[0096]

透過率調整層 1 0 9 は誘電体からなり、第 1 の情報層 1 6 の透過率を調整する機能を有する。この透過率調整層 1 0 9 によって、第 1 記録層 1 0 4 が結晶相である場合の第 1 の情報層 1 6 の透過率 T。(%)と、第 1 記録層 1 0 4 が非晶質相である場合の第 1 の情報層 1 6 の透過率 T。(%)とを共に高くすることができる。具体的には、透過率調整層 1 0 9 を備える第 1 の情報層 1 6 では、透過率調整層 1 0 9 が無い場合に比べて、2%~1 0 %程度透過率が上昇する。また、透過率調整層 1 0 9 は、第 1 記録層 1 0 4 で発生した熱を効果的に拡散させる効果も有する。

[0097]

透過率調整層 109 の屈折率 n 及び消衰係数 k は、第1 の情報層 16 の透過率 T_c 及び T_a を高める作用をより大きくするため、 $2.0 \le n$ 且つ $k \le 0.1$ を満たすことが好ましく、 $2.4 \le n \le 3.0$ 且つ $k \le 0.05$ を満たすことがより好ましい。

[0098]

透過率調整層 109の膜厚 d は、(1/32) $\lambda/$ n \leq d \leq (3/16) $\lambda/$ n 又は (17/32) $\lambda/$ n \leq d \leq (11/16) $\lambda/$ n の範囲内であることが好ましく、(1/16) $\lambda/$ n \leq d \leq (5/32) $\lambda/$ n 又は (9/16) $\lambda/$ n \leq d \leq (21/32) $\lambda/$ n の範囲内であることがより好ましい。なお、上記の範囲は、レーザビーム 11 の波長 λ と透過率調整層 109 の屈折率 n とを、例えば 350 n m \leq λ \leq 450 n m、 $2.0 \leq$ n \leq 3.0 に選ぶことによって、3 n m \leq d \leq 4 0 n m 又は 6 0 n m \leq d \leq 1 3 0 n m の 範囲内であることが好ましく、7 n m \leq d \leq 3 0 n m 又は 6 5 n m \leq d \leq 1 2 0 n m の 範囲内であることがより好ましいことになる。 d をこの範囲内で選ぶことによって、第1の情報層 16 の透過率 T_c 及び T_a を共に高くすることができる。

[0099]

透過率調整層 109 には、例えば TiO_2 、 ZrO_2 、 HfO_2 、ZnO、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Bi_2O_3 、 Cr_2O_3 、Sr-Oなどの酸化物を用いることができる。また、Ti-N、Zr-N、Hf-N、Nb-N、Ta-N、Si-N、Ge-N、Cr-N、Al-N、Ge-Si-N、Ge-Cr-Nなどの窒化物を用いることもできる。また、ZnSなどの硫化物、 YF_3 、 LaF_3 、 CeF_3 、 GdF_3 、 DyF_3 、 ErF_3 、 YbF_3 などの弗化物を用いることもできる。また、上記材料の混合物を用いることもできる。これらの中でも、特に TiO_2 、Zouthorallow Zouthorallow Zou

[0100]

第1の情報層16の透過率Tc及びTaは、記録再生の際に必要なレーザ光量を、レーザビーム11の入射側から見て第1の情報層16の反対側にある情報層に到達させるため、40<Tc且つ40<Taを満たすことが好ましく、46<Tc且つ46<Taを満たすことがより好ましい。

$[0\ 1\ 0\ 1]$

第1の情報層 16の透過率 T_c 及び T_a は、 $-5 \le (T_c - T_a) \le 5$ を満たすことが好ましく、 $-3 \le (T_c - T_a) \le 3$ を満たすことがより好ましい。 T_c 、 T_a がこの条件を満たすことにより、レーザビーム 11 の入射側から第1の情報層 16 より遠い側にある情報層の記録再生の際、第1の情報層 16 の第1記録層 104 の状態による透過率の変化の影響が小さく、良好な記録再生特性が得られる。

[0102]

第1の情報層16において、第1記録層104が結晶相である場合の反射率 R_{c1} (%)、及び第1記録層104が非晶質相である場合の反射率 R_{a1} (%)は、 $R_{a1} < R_{c1}$ を満たすことが好ましい。このことにより、情報が記録されていない初期の状態で反射率が高く、安定に記録再生動作を行うことができる。また、反射率差($R_{c1} - R_{a1}$)を大きくして良好な記録再生特性が得られるように、 R_{c1} 、 R_{a1} は、0.1 $\leq R_{a1} \leq 5$ 且つ4 $\leq R_{c1} \leq 1$ 5を満たすことが好ましく、0.1 $\leq R_{a1} \leq 3$ 且つ4 $\leq R_{c1} \leq 1$ 0を満たすことがより好ましい。

[0103]

情報記録媒体15は、以下に説明する方法によって製造できる。

まず、基板 14 (厚さが例えば 1.1mm)上に(N-1)層の情報層を光学分離層を介して順次積層する。情報層は、単層膜、または多層膜からなり、それらの各層は、成膜装置内で材料となるスパッタリングターゲットを順次スパッタリングすることによって形成できる。また、光学分離層は、光硬化性樹脂(特に紫外線硬化性樹脂)または遅効性樹脂を情報層上に塗布して、その後基板 14 を回転させて樹脂を均一に延ばし(スピンコート)、樹脂を硬化させることによって形成できる。なお、光学分離層がレーザビーム 11 の案内溝を備える場合には、溝が形成された基板(型)を硬化前の樹脂に密着させたのち、基板 14 とかぶせた型を回転させてスピンコートし、樹脂を硬化させた後、基板(型)をはがすことによって案内溝を形成できる。

[0104]

このようにして、基板 14 上に(N-1)層の情報層を光学分離層を介して積層したのち、光学分離層 17 を形成したものを用意する。

[0105]

続いて、光学分離層 17上に第1の情報層 16を形成する。具体的には、まず、(N-1)層の情報層を光学分離層を介して積層したのち、光学分離層 17を形成した基板 14を成膜装置内に配置し、光学分離層 17上に透過率調整層 109を成膜する。透過率調整層 109は、透過率調整層 109を構成する化合物からなるスパッタリングターゲットを、Arガス雰囲気中、またはArガスと反応ガス(酸素ガス及び窒素ガスから選ばれる少なくとも一つのガス)との混合ガス雰囲気中でスパッタリングすることによって形成できる。また、透過率調整層 109 を構成する金属からなるスパッタリングターゲットを、Arガスと反応ガスとの混合ガス雰囲気中で反応性スパッタリングターゲットを、Arガスと反応ガスとの混合ガス雰囲気中で反応性スパッタリングすることによっても形成できる。

[0106]

続いて、透過率調整層109上に、第1反射層108を成膜する。第1反射層108は、第1反射層108を構成する金属または合金からなるスパッタリングターゲットを、Arガス雰囲気中、またはArガスと反応ガスとの混合ガス雰囲気中でスパッタリングすることによって形成できる。

[0107]

続いて、第1反射層108上に、第1反入射側界面層105を成膜する。第1反入射側 界面層105は、透過率調整層109と同様の方法で形成できる。

[0108]

続いて、第1反入射側界面層105上に、第1記録層104を成膜する。第1記録層104は、その組成に応じて、Ge-Te-Bi合金からなるスパッタリングターゲット、またはGe-M2-Te-Bi合金からなるスパッタリングターゲット、またはGe-S

b-Te-Bi合金からなるスパッタリングターゲット、またはGe-M2-Sb-Te-Bi合金からなるスパッタリングターゲット、またはGe-Te-Sb合金からなるスパッタリングターゲット、またはGe-M2-Te-Sb合金からなるスパッタリングターゲットを、一つの電源を用いて、スパッタリングすることによって形成できる。

[0109]

スパッタリングの雰囲気ガスには、Arガス、Krガス、Arガスと反応ガスとの混合ガス、またはKrガスと反応ガスとの混合ガスを用いることができる。また、第1記録層 104は、Ge、Sb、Te、Bi、またはM2の各々のスパッタリングターゲットを複数の電源を用いて同時にスパッタリングすることによって形成することもできる。また、第1記録層 104は、Ge、Sb、Te、Bi、またはM2のうちいずれかの元素を組み合わせた 2 元系スパッタリングターゲットや 3 元系スパッタリングターゲットなどを、複数の電源を用いて同時にスパッタリングすることによって形成することもできる。これらの場合でも、Arガス雰囲気中、Krガス雰囲気中、Arガスと反応ガスとの混合ガス雰囲気中、またはKrガスと反応ガスとの混合ガス雰囲気中でスパッタリングすることによって形成する。なお、第1記録層 104 を成膜する工程が、Biを 0.5 原子%以上を含むスパッタリングターゲットを用いることが好ましい。

$[0\ 1\ 1\ 0\]$

続いて、第1記録層104上に、第1入射側界面層103を成膜する。第1入射側界面層103は、透過率調整層109と同様の方法で形成できる。

$[0\ 1\ 1\ 1\]$

続いて、第1入射側界面層103上に、第1入射側誘電体層102を成膜する。第1入射側誘電体層102は、透過率調整層109と同様の方法で形成できる。

[0112]

最後に、第1入射側誘電体層102上に透明層13を形成する。透明層13は、光硬化性樹脂(特に紫外線硬化性樹脂)または遅効性樹脂を第1入射側誘電体層102上に塗布してスピンコートしたのち、樹脂を硬化させることによって形成できる。また、透明層13には、透明な円盤状のポリカーボネートまたはアモルファスポリオレフィンまたはPMMA等の樹脂またはガラスなどの基板を用いてもよい。この場合、透明層13は、光硬化性樹脂(特に紫外線硬化性樹脂)や遅効性樹脂等の樹脂を第1入射側誘電体層102上に塗布して、基板を第1入射側誘電体層102上に密着させてスピンコートしたのち、樹脂を硬化させることによって形成できる。また、基板に予め粘着性の樹脂を均一に塗布し、それを第1入射側誘電体層102に密着させることもできる。

$[0\ 1\ 1\ 3]$

なお、第1入射側誘電体層102を成膜したのち、または透明層13を形成したのち、必要に応じて、第1記録層104の全面を結晶化させる初期化工程を行ってもよい。第1記録層104の結晶化は、レーザビームを照射することによって行うことができる。

以上のようにして、情報記録媒体15を製造できる。

[0114]

(実施形態2)

実施形態2では、実施形態1における本発明の多層光学的情報記録媒体において、N=2、すなわち2組の情報層によって構成された情報記録媒体の一例を説明する。実施形態2の情報記録媒体22の一部断面図を図2に示す。情報記録媒体22は、片面からのレーザビーム11の照射によって情報の記録再生が可能な2層光学的情報記録媒体である。

[0115]

情報記録媒体22は、基板14上に順次積層した、第2の情報層23、光学分離層17、第1の情報層16、及び透明層13により構成されている。基板14、光学分離層17、第1の情報層16、及び透明層13には、実施形態1で説明したものと同様の材料を用いることができる。また、それらの形状及び機能についても、実施形態1で説明した形状及び機能と同様である。

[0116]

以下、第2の情報層23の構成について詳細に説明する。

第2の情報層23は、レーザビーム11の入射側から順に配置された第2入射側誘電体層202、第2入射側界面層203、第2記録層204、第2反入射側界面層205、第2反入射側誘電体層206、及び第2反射層208を備える。第2の情報層23は、透明層13、第1の情報層16、及び光学分離層17を透過したレーザビーム11によって記録再生が行われる。

[0117]

第2入射側誘電体層202には、実施形態1の第1入射側誘電体層102と同様の材料を用いることができる。また、それらの機能についても、実施形態1の第1入射側誘電体層102の機能と同様である。

[0118]

第2入射側誘電体層202の膜厚は、マトリクス法に基づく計算により、第2記録層204の結晶相である場合とそれが非晶質相である場合の反射光量の変化が大きくなる条件を満足するように厳密に決定することができる。

[0119]

第2入射側界面層203には、実施形態1の第1入射側界面層103と同様の材料を用いることができる。また、それらの機能及び形状についても、実施形態1の第1入射側界面層103と同様である。

[0120]

第2反入射側界面層205には、実施形態1の第1反入射側界面層105と同様の材料を用いることができる。また、それらの機能及び形状についても、実施形態1の第1反入射側界面層105と同様である。

[0121]

第2反入射側誘電体層206には、第2入射側誘電体層202と同様の系の材料を用いることができ、 $ZnSeSiO_2$ との混合物である $ZnS-SiO_2$ は、第2反入射側誘電体層206としても優れた材料である。

[0122]

第 2 反入射側誘電体層 2 0 6 の膜厚は、 2 n m ~ 7 5 n m の範囲内であることが好ましく、 2 n m ~ 4 0 n m の範囲内であることがより好ましい。第 2 反入射側誘電体層 2 0 6 の膜厚をこの範囲内で選ぶことによって、第 2 記録層 2 0 4 で発生した熱を効果的に第 2 反射層 2 0 8 側に拡散させることができる。

[0123]

第2記録層204は、レーザビーム11の照射によって結晶相と非晶質相との間で可逆的な相変化を起こす材料からなる。第2記録層204は、例えばSbとM1(但し、M1はV、Mn、Ga、Ge、Se、Ag、In、Sn、Te、Pb、Bi 及びAuから選ばれる少なくとも一つの元素)を含む材料で形成できる。具体的には、第2記録層204は、Sbx M1100-x(原子%)で表される材料で形成できる。xが、 $50 \le x \le 95$ を満たす場合には、第2記録層204 が結晶相の場合と非晶質相の場合との間の情報記録媒体20 反射率差を大きくでき、良好な記録再生特性が得られる。その中でも、 $75 \le x \le 95$ の場合には、結晶化速度が特に速く、高い転送レートにおいて良好な書き換え性能が得られる。また、 $50 \le x \le 75$ の場合には、非晶質相が特に安定で、低い転送レートにおいて良好な記録性能が得られる。

[0124]

また、第2記録層204は、 Sb_yM1_{100-y} (原子%) で表される材料で形成することもできる。yが、0 < y \leq 20 を満たす場合には、 $GeTe-Sb_2Te_3$ の化学両論組成域が含まれるため、第2記録層204 の結晶化能が大きく、良好な記録再生特性が得られる。

[0125]

また、第2記録層204は、実施形態1の第1記録層104と同様の材料を用いることもできる。

[0126]

第2記録層204の膜厚は、第2の情報層23の記録感度を高くするため、6nm~15nmの範囲内であることが好ましい。この範囲内においても、第2記録層204が厚い場合には熱の面内方向への拡散による隣接領域への熱的影響が大きくなる。また、第2記録層204が薄い場合には第2の情報層23の反射率が小さくなる。したがって、第2記録層204の膜厚は、8nm~13nmの範囲内であることがより好ましい。

[0127]

第2反射層208には、実施形態1の第1反射層108と同様の材料を用いることができる。第2反射層208の膜厚は、熱拡散機能が十分となる30nm以上であることが好ましい。この範囲内においても、第2反射層208が200nmより厚い場合には、その熱拡散機能が大きくなりすぎて第2の情報層23の記録感度が低下する。したがって、第2反射層208の膜厚は30nm~200nmの範囲内であることがより好ましい。

[0128]

第2反射層 208と第2反入射側誘電体層 206の間に、界面層 207を配置してもよい。この場合、界面層 207には、第2反射層 208について説明した材料より熱伝導率の低い材料を用いることができる。第2反射層 208にAg合金を用いた場合、界面層 207に例えばAl、またはAl合金を用いることができる。また、界面層 207には、Cr、Ni、Si、Cなどの元素や、Ga2O3、SnO2、TiO2、ZrO2、HfO2、ZnO、Nb2O5、Ta2O5、SiO2、Al2O3、Bi2O3、Cr2O3などの酸化物を用いることができる。また、C-N、Ti-N、Zr-N、Nb-N、Ta-N、Si-N、Ge-N、Cr-N、Al-N、Ge-Si-N、Ge-Cr-Nなどの窒化物を用いることもできる。また、ZnSなどの硫化物やSiCなどの炭化物、LaF3などの弗化物を用いることもできる。また、上記材料の混合物を用いることもできる。また、膜厚は3nm~100nm(より好ましくは10nm~50nm)の範囲内であることが好ましい。

[0129]

情報記録媒体22は、以下に説明する方法によって製造できる。

まず、第2の情報層23を形成する。具体的には、まず、基板14 (厚さが例えば1.1mm)を用意し、成膜装置内に配置する。

[0130]

続いて、基板14上に第2反射層208を成膜する。このとき、基板14にレーザビーム11を導くための案内溝が形成されている場合には、案内溝が形成された側に第2反射層208を成膜する。第2反射層208は、実施形態1の第1反射層108と同様の方法で形成できる。

[0131]

続いて、第2反射層208上に、必要に応じて界面層207を成膜する。界面層207 は、界面層207を構成する元素または化合物からなるスパッタリングターゲットを、Arガス雰囲気中、またはArガスと反応ガスとの混合ガス雰囲気中でスパッタリングすることによって形成できる。

[0 1 3 2]

続いて、第2反射層208上、または界面層207上に、必要に応じて第2反入射側誘電体層206を成膜する。第2反入射側誘電体層206は、実施形態1の透過率調整層109と同様の方法で形成できる。

[0133]

続いて、第2反射層208上、または界面層207上、または第2反入射側誘電体層206上に、第2反入射側界面層205を成膜する。第2反入射側界面層205は、実施形態1の透過率調整層109と同様の方法で形成できる。

[0 1 3 4]

続いて、第2反入射側界面層205上に、第2記録層204を成膜する。第2記録層2 04は、その組成に応じたスパッタリングターゲットを用いて、実施形態1の第1記録層 104と同様の方法で形成できる。

[0135]

続いて、第2記録層204上に、第2入射側界面層203を成膜する。第2入射側界面層203は、実施形態1の透過率調整層109と同様の方法で形成できる。

[0136]

続いて、第2入射側界面層203上に、第2入射側誘電体層202を成膜する。第2入射側誘電体層202は、実施形態1の透過率調整層109と同様の方法で形成できる。

[0137]

このようにして、第2の情報層23を形成する。

続いて、第2の情報層23の第2入射側誘電体層202上に光学分離層17を形成する。光学分離層17は、光硬化性樹脂(特に紫外線硬化性樹脂)または遅効性樹脂を第2入射側誘電体層202上に塗布してスピンコートしたのち、樹脂を硬化させることによって形成できる。なお、光学分離層17がレーザビーム11の案内溝を備える場合には、溝が形成された基板(型)を硬化前の樹脂に密着させたのち、樹脂を硬化させ、その後、基板(型)をはがすことによって案内溝を形成できる。

[0138]

なお、第2入射側誘電体層202を成膜したのち、または光学分離層17を形成したのち、必要に応じて、第2記録層204の全面を結晶化させる初期化工程を行ってもよい。 第2記録層204の結晶化は、レーザビームを照射することによって行うことができる。

[0139]

続いて、光学分離層17上に第1の情報層16を形成する。具体的には、まず、光学分離層17上に、透過率調整層109、第1反射層108、第1反入射側界面層105、第1記録層104、第1入射側界面層103、及び第1入射側誘電体層102をこの順序で成膜する。これらの各層は、実施形態1で説明した方法で形成できる。

[0140]

最後に、第1入射側誘電体層102上に透明層13を形成する。透明層13は、実施形態1で説明した方法で形成できる。

[0141]

なお、第1入射側誘電体層102を成膜したのち、または透明層13を形成したのち、必要に応じて、第1記録層104の全面を結晶化させる初期化工程を行ってもよい。第1記録層104の結晶化は、レーザビームを照射することによって行うことができる。

[0142]

また、第1入射側誘電体層102を成膜したのち、または透明層13を形成したのち、必要に応じて、第2記録層204、及び第1記録層104の全面を結晶化させる初期化工程を行ってもよい。この場合、第1記録層104の結晶化を先に行うと、第2記録層204を結晶化するために必要なレーザパワーが大きくなる傾向にあるため、第2記録層204を先に結晶化させることが好ましい。

以上のようにして、情報記録媒体22を製造できる。

[0143]

(実施形態3)

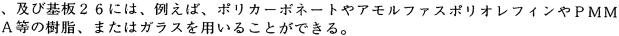
実施形態3では、本発明の情報記録媒体の一例を説明する。実施形態3の情報記録媒体27の一部断面図を図3に示す。情報記録媒体27は、実施形態1の情報記録媒体15と同様、片面からのレーザビーム11の照射によって情報の記録再生が可能な多層光学的情報記録媒体である。

[0144]

情報記録媒体27は、基板24上に光学分離層17、19等を介して順次積層したN組の第1の情報層16、情報層18と、基板26上に積層した情報層21が、接着層25を介して密着された構成である。

[0145]

基板24、及び基板26は、基板14と同様に、透明で円盤状の基板である。基板24



[0146]

基板24の第1入射側誘電体層102側の表面、及び基板26の情報層21側の表面には、必要に応じてレーザビームを導くための案内溝が形成されていてもよい。基板24の第1入射側誘電体層102側と反対側の表面、及び基板26の情報層21側と反対側の表面は、平滑であることが好ましい。基板24、及び基板26の材料としては、転写性・量産性に優れ、低コストであることから、ポリカーボネートが特に有用である。なお、基板24、及び基板26の厚さは、十分な強度があり、且つ情報記録媒体27の厚さが1.2mm程度となるよう、0.3mm~0.9mmの範囲内であることが好ましい。

[0147]

接着層 2 5 は、光硬化性樹脂(特に紫外線硬化性樹脂)や遅効性樹脂等の樹脂からなり、使用するレーザビーム 1 1 に対して光吸収が小さいことが好ましく、短波長域において光学的に複屈折が小さいことが好ましい。なお、接着層 2 5 の厚さは、光学分離層 1 9、1 7等と同様の理由により、0.6 μ m ~ 5 0 μ m の範囲内にあることが好ましい。

[0148]

その他、実施形態1と同一の符号を付した部分については、その説明を省略する。 情報記録媒体27は、以下に説明する方法によって製造できる。

[0149]

まず、基板24(厚さが例えば0.6 mm)上に、第1の情報層16を形成する。このとき、基板24にレーザビーム11を導くための案内溝が形成されている場合には、案内溝が形成された側に第1の情報層16を形成する。具体的には、基板24を成膜装置内に配置し、第1入射側誘電体層102、第1入射側界面層103、第1記録層104、第1反入射側界面層105、第1反射層108、透過率調整層109を順次積層する。各層の成膜方法は、実施形態1と同様である。その後、(N-2)層の情報層を光学分離層を介して順次積層する。

[0150]

また、基板26(厚さが例えば0.6 mm)上に、情報層21を形成する。情報層は、 単層膜、または多層膜からなり、それらの各層は、実施形態1と同様、成膜装置内で材料 となるスパッタリングターゲットを順次スパッタリングすることによって形成できる。

[0151]

最後に、情報層が積層された基板24及び基板26を接着層25を用いて貼り合わせる。具体的には、光硬化性樹脂(特に紫外線硬化性樹脂)や遅効性樹脂等の樹脂を情報層21上に塗布して、基板24を情報層21上に密着させてスピンコートしたのち、樹脂を硬化させるとよい。また、情報層21上に予め粘着性の樹脂を均一に塗布し、それを基板24に密着させることもできる。

[0152]

なお、基板24及び基板26を密着させた後、必要に応じて、第1記録層104の全面を結晶化させる初期化工程を行ってもよい。第1記録層104の結晶化は、レーザビームを照射することによって行うことができる。

以上のようにして、情報記録媒体27を製造できる。

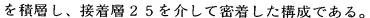
[0153]

(実施形態4)

実施形態4では、実施形態3における本発明の多層光学的情報記録媒体において、N=2、すなわち2組の情報層によって構成された情報記録媒体の一例を説明する。実施形態4の情報記録媒体29の一部断面図を図4に示す。情報記録媒体29は、実施形態2の情報記録媒体22と同様、片面からのレーザビーム11の照射によって情報の記録再生が可能な2層光学的情報記録媒体である。

[0154]

情報記録媒体29は、基板24上に第1の情報層16、基板28上に第2の情報層23



[0155]

基板28は、基板14と同様に、透明で円盤状の基板である。基板28には、例えば、ポリカーボネートやアモルファスポリオレフィンやPMMA等の樹脂、またはガラスを用いることができる。

[0156]

基板 280 第 2 反射層 208 側の表面には、必要に応じてレーザビームを導くための案内溝が形成されていてもよい。基板 280 第 2 反射層 208 側と反対側の表面は、平滑であることが好ましい。基板 280 材料としては、転写性・量産性に優れ、低コストであることから、ポリカーボネートが特に有用である。なお、基板 280 厚さは、十分な強度があり、且つ情報記録媒体 290 厚さが 1.2 mm程度となるよう、0.3 mm -0.9 mの範囲内であることが好ましい。

[0157]

その他、実施形態2及び実施形態3と同一の符号を付した部分については、その説明を 省略する。

[0158]

情報記録媒体29は、以下に説明する方法によって製造できる。

まず、基板24(厚さが例えば0.6 mm)上に、第1の情報層16を形成する。このとき、基板24にレーザビーム11を導くための案内溝が形成されている場合には、案内溝が形成された側に第1の情報層16を形成する。具体的には、基板24を成膜装置内に配置し、第1入射側誘電体層102、第1入射側界面層103、第1記録層104、第1反入射側界面層105、第1反射層108、透過率調整層109を順次積層する。各層の成膜方法は、実施形態1と同様である。

[0159]

なお、透過率調整層109を成膜したのち、必要に応じて、第1記録層104の全面を結晶化させる初期化工程を行ってもよい。第1記録層104の結晶化は、レーザビームを照射することによって行うことができる。

[0160]

また、基板28(厚さが例えば0.6 mm)上に、第2の情報層23を形成する。このとき、基板28にレーザビーム11を導くための案内溝が形成されている場合には、案内溝が形成された側に第2の情報層23を形成する。具体的には、基板28を成膜装置内に配置し、第2反射層208、界面層207、第2反入射側誘電体層206、第2反入射側界面層205、第2記録層204、第2入射側界面層203、第2入射側誘電体層202を順次積層する。各層の成膜方法は、実施形態2と同様である。

[0161]

なお、第2入射側誘電体層202を成膜したのち、必要に応じて、第2記録層204の 全面を結晶化させる初期化工程を行ってもよい。第2記録層204の結晶化は、レーザビ ームを照射することによって行うことができる。

[0162]

最後に、第1の情報層16を積層した基板24と第2の情報層23を積層した基板28を接着層25を用いて貼り合わせる。具体的には、光硬化性樹脂(特に紫外線硬化性樹脂)や遅効性樹脂等の樹脂を第1の情報層16または第2の情報層23上に塗布して、基板24と基板28を密着させてスピンコートしたのち、樹脂を硬化させるとよい。また、第1の情報層16または第2の情報層23上に予め粘着性の樹脂を均一に塗布し、基板24と基板28を密着させることもできる。

[0163]

その後、必要に応じて第2記録層204、及び第1記録層104の全面を結晶化させる 初期化工程を行ってもよい。この場合、実施形態2と同様の理由により、第2記録層20 4を先に結晶化させることが好ましい。

以上のようにして、情報記録媒体29を製造できる。



[0164]

(実施形態5)

実施形態5では、実施形態1、2、3、及び4で説明した本発明の情報記録媒体の記録 再生方法について説明する。

[0165]

本発明の記録再生方法に用いられる記録再生装置35の一部の構成を図5に模式的に示す。図5を参照して、記録再生装置35は、情報記録媒体34を回転させるためのスピンドルモータ30と、半導体レーザ32、及び半導体レーザ32から出射されるレーザビーム11を集光する対物レンズ31を備える光学ヘッド33を備える。情報記録媒体34は、実施形態1、2、3、及び4で説明した情報記録媒体であり、複数の情報層(例えば第1の情報層16、第2の情報層23)を備える。対物レンズ31は、レーザビーム11を情報層上に集光する。

[0166]

情報記録媒体への情報の記録、消去、及び上書き記録は、レーザビーム 11 のパワーを、高パワーのピークパワー(P_p (mW))と低パワーのバイアスパワー(P_b (mW))とに変調させることによって行う。ピークパワーのレーザビーム 11 を照射することによって、記録層の局所的な一部分に非晶質相が形成され、その非晶質相が記録マークとなる。記録マーク間では、バイアスパワーのレーザビーム 11 が照射され、結晶相(消去部分)が形成される。なお、ピークパワーのレーザビーム 11 を照射する場合には、パルスの列で形成する、いわゆるマルチパルスとするのが一般的である。なお、マルチパルスはピークパワー、バイアスパワーのパワーレベルだけで変調されてもよいし、0 mW~ピークパワーの範囲のパワーレベルによって変調されてもよい。

$[0\ 1\ 6\ 7\]$

また、ピークパワー、バイアスパワーのいずれのパワーレベルよりも低く、そのパワーレベルでのレーザビーム11の照射によって記録マークの光学的な状態が影響を受けず、且つ情報記録媒体から記録マーク再生のための十分な反射光量が得られるパワーを再生パワー(Pr(mW))とし、再生パワーのレーザビーム11を照射することによって得られる情報記録媒体からの信号を検出器で読みとることにより、情報信号の再生が行われる

[0168]

対物レンズ 31 の開口数 N A は、レーザビームのスポット径を0. 4 μ m \sim 0. 7 μ m の範囲内に調整するため、0. 5 \sim 1. 1 の範囲内(より好ましくは、0. 6 \sim 0. 9 の範囲内)であることが好ましい。レーザビーム 11 の波長は、450 n m以下(より好ましくは、350 n m \sim 450 n m o 範囲内)であることが好ましい。情報を記録する際の情報記録媒体の線速度は、再生光による結晶化が起こりにくく、且つ十分な消去率が得られる 1 m / \hbar \sim 20 m / \hbar o \hbar

[0169]

二つの情報層を備えた情報記録媒体22、及び情報記録媒体29において、第1の情報層16に対して記録を行う際には、レーザビーム11の焦点を第1記録層104に合わせ、透明層13を透過したレーザビーム11によって第1記録層104に情報を記録する。再生は、第1記録層104によって反射され、透明層13を透過してきたレーザビーム11を用いて行う。第2の情報層23に対して記録を行う際には、レーザビーム11の焦点を第2記録層204に合わせ、透明層13、第1の情報層16、及び光学分離層17を透過したレーザビーム11によって情報を記録する。再生は、第2記録層204によって反射され、光学分離層17、第1の情報層16、及び透明層13を透過してきたレーザビーム11を用いて行う。

[0170]

なお、基板14、光学分離層20、19、及び17に、レーザビーム11を導くための 案内溝が形成されている場合、情報は、レーザビーム11の入射側から近い方の溝面 (グ ルーブ)に行われてもよいし、遠い方の溝面(ランド)に行われてもよい。また、グルーブとランドの両方に情報を記録してもよい。

[0171]

記録性能は、レーザビーム11を0 ~ P_p (mW) の間でパワー変調し、 (1-7) 変調方式でマーク長0. 149 μ m (2 T) から0. 596 μ m (8 T) までのランダム信号を記録し、前端間、及び後端間のジッターをタイムインターバルアナライザーで測定することによって評価した。

[0172]

[0173]

さらに、記録書き換え回数は、レーザビーム11を0~ P_p (mW) の間でパワー変調し、マーク長0. 149 μ m (2T) から0. 596 μ m (8T) までのランダム信号を同じグルーブに連続記録し、各記録書き換え回数における前端間、及び後端間ジッターをタイムインターバルアナライザーで測定することによって評価した。1回目の前端間と後端間の平均ジッター値に対し3%増加する書き換え回数を上限値とした。なお、 P_p と P_b は、平均ジッター値が最も小さくなるように決定した。

[0174]

記録保存性、及び書き換え保存性は、以下のようにして測定した。まず、レーザビーム $11 \times 0 \sim P_p$ (mW) の間でパワー変調し、マーク長 0.149μ m (2T) から 0.596μ m (8T) までのランダム信号を同じグルーブに連続記録し、書き換え回数10回における前端間、及び後端間のジッターをタイムインターバルアナライザーで測定した。その後、信号を記録したサンプルを温度90%、相対湿度20%の条件で恒温恒湿槽に100時間放置し、放置前に記録した信号の100時間放置後の前端間、及び後端間ジッターを測定し、放置前のジッター値と比較することによって、記録保存性を評価した。また、放置前の記録信号を100時間放置後に10書き換えた後の前端間、及び後端間ジッターを測定し、放置前のジッター値と比較することによって、書き換え保存性を評価した

[0175]

(実施形態 6)

実施形態6では、本発明の情報記録媒体の一例を説明する。実施形態6の電気的情報記録媒体41の一構成例を図6に示す。電気的情報記録媒体41は、電流の印加によって情報の記録再生が可能な情報記録媒体である。

[0176]

基板36の材料としては、ポリカーボネート等の樹脂基板、ガラス基板、Al2O3等のセラミック基板、Si等の各種半導体基板、Cu等の各種金属基板を用いることができる。ここでは、基板としてSi基板を用いた場合について説明する。電気的情報記録媒体41は、基板36上に下部電極37、第1記録層38、第2記録層39、上部電極40を順に積層した構造である。下部電極37、及び上部電極40は、第1記録層38、及び第2記録層39に電流を印加するために形成する。

[0177]

第1記録層38、及び第2記録層39は、電流の印加により発生するジュール熱によって結晶相と非晶質相との間で可逆的な相変化を起こす材料であり、結晶相と非晶質相との間で抵抗率が変化する現象を情報の記録に利用する。第1記録層38の材料は実施形態1の第1記録層104と同様の材料、第2記録層39の材料は実施形態2の第2記録層204と同様の材料を用いることができる。

[0178]

第1記録層38、及び第2記録層39は、それぞれ実施形態1の第1記録層104、及び実施形態2の第2記録層204と同様の方法で形成できる。

[0179]

また、下部電極 3.7、及び上部電極 4.0には、A.I、A.u、A.g、C.u、P.t等の単体 金属材料、あるいはこれらのうちの 1 つまたは複数の元素を主成分とし、耐湿性の向上あるいは熱伝導率の調整等のために適宜 1 つまたは複数の他の元素を添加した合金材料を用いることができる。下部電極 3.7、及び上部電極 4.0は、A.r ガス雰囲気中で材料となる金属母材または合金母材をスパッタリングすることによって形成できる。

[0180]

電気的情報記録媒体41に、印加部42を介して電気的情報記録再生装置47を電気的に接続する。この電気的情報記録再生装置47により、下部電極37と上部電極40の間には、第1記録層38、及び第2記録層39に電流パルスを印加するためにパルス電源45がスイッチ44を介して接続される。また、第1記録層38、及び第2記録層39の相変化による抵抗値の変化を検出するために、下部電極37と上部電極40の間にスイッチ46を介して抵抗測定器43が接続される。非晶質相(高抵抗状態)にある第1記録層38または第2記録層39を結晶相(低抵抗状態)に変化させるためには、スイッチ44を閉じて(スイッチ46は開く)電極間に電流パルスを印加し、電流パルスが印加される部分の温度が、材料の結晶化温度より高く、且つ融点より低い温度で、結晶化時間の間保持されるようにする。結晶相から再度非晶質相に戻す場合には、結晶化時よりも相対的に高い電流パルスをより短い時間で印加し、記録層を融点より高い温度にして溶融した後、急激に冷却する。なお、電気的情報記録再生装置47のパルス電源45は、図9の記録・消去パルス波形を出力できるような電源である。

[0181]

ここで、第1記録層38が非晶質相の場合の抵抗値を r_{a1} 、第1記録層38が結晶相の場合の抵抗値を r_{c1} 、第2記録層39が非晶質相の場合の抵抗値を r_{a2} 、第2記録層39が結晶相の場合の抵抗値を r_{c2} とする。ここで、 $r_{c1} \le r_{c2} < r_{a1} < r_{a2}$ もしくは $r_{c1} \le r_{c2} < r_{a1}$ もしくは $r_{c2} \le r_{c1} < r_{a2}$ もしくは $r_{c2} \le r_{c1} < r_{a2}$ をしくは $r_{c2} \le r_{c1} < r_{a2}$ であることによって、第1記録層38と第2記録層39の抵抗値の和を、 $r_{a1} + r_{a2}$ 、 $r_{a1} + r_{c2}$ 、 $r_{a2} + r_{c1}$ 、及び $r_{c1} + r_{c2}$ の4つの異なる値に設定できる。従って、電極間の抵抗値を抵抗測定器43で測定することにより、4つの異なる状態、すなわち2値の情報を一度に検出することができる。

[0182]

この電気的情報記録媒体41をマトリクス的に多数配置することによって、図7に示すような大容量の電気的情報記録媒体48を構成することができる。各メモリセル51には、微小領域に電気的情報記録媒体41と同様の構成が形成されている。各々のメモリセル51への情報の記録再生は、ワード線49、及びビット線50をそれぞれ一つ指定することによって行う。

[0183]

図8は電気的情報記録媒体48を用いた、情報記録システムの一構成例を示したものである。記憶装置53は、電気的情報記録媒体48と、アドレス指定回路52によって構成される。アドレス指定回路52により、電気的情報記録媒体48のワード線49、及びビット線50がそれぞれ指定され、各々のメモリセル51への情報の記録再生を行うことができる。また、記憶装置53を、少なくともパルス電源55と抵抗測定器56から構成される外部回路54に電気的に接続することにより、電気的情報記録媒体48への情報の記録再生を行うことができる。

[0184]

以下に、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明する。

【実施例1】

[0185]

実施例1では、図2の情報記録媒体22を作製し、第1記録層104の材料と、第1の 出証特2004-3004083 情報層16の記録保存性、及び書き換え保存性との関係を調べた。具体的には、第1記録層104の材料が異なる第1の情報層16を含む情報記録媒体22のサンプルを作製し、第1の情報層16の記録保存性、及び書き換え保存性を測定した。

[0186]

[0187]

次に、第2入射側誘電体層202上に紫外線硬化性樹脂を塗布し、その上に案内溝(深さ20 n m、トラックピッチ0.32 μ m)を形成した基板をかぶせて密着し回転させることによって均一な樹脂層を形成し、樹脂を硬化させた後に基板をはがした。この工程によって、レーザビーム11を導く案内溝が第1の情報層16側に形成された厚さ25 μ m の光学分離層17を形成した。

[0188]

その後、光学分離層 1 7 の上に、透過率調整層 1 0 9 としてTi〇2層(厚さ:2 0 n m)、第 1 反射層 1 0 8 として A g - P d - C u 層(厚さ:1 0 n m)、第 1 反入射側界面層 1 0 5 として(S i O2)20(C r 2 O3)30(Z r O2)50(m o 1 %)層(厚さ:1 0 n m)、第 1 記録層 1 0 4(厚さ:6 n m)、第 1 入射側界面層 1 0 3 として(S i O 2)35(C r 2 O 3)30(Z r O 2)35(m o 1 %)層(厚さ:5 n m)、第 1 入射側誘電体層 1 0 2 として Z n S - S i O 2 層(厚さ:4 0 n m、S i O 2:2 0 m o 1 %)を順次スパッタリング法によって積層した。最後に、紫外線硬化性樹脂を第 1 入射側誘電体層 1 0 2 上に塗布し、ポリカーボネートシート(直径 1 2 0 m m、厚さ 6 5 μ m)を第 1 入射側誘電体層 1 0 2 に密着し回転させることによって均一な樹脂層を形成したのち、紫外線を照射して樹脂を硬化させることによって、厚さ 7 5 μ m の透明層 1 3 を形成した。その後、第 2 記録層 2 0 4、及び第 1 記録層 1 0 4 をレーザビームで結晶化させる初期化工程を行った。以上のようにして、第 1 記録層 1 0 4 の材料が異なる複数のサンプルを製造した

[0189]

このようにして得られたサンプルについて、図 5 の記録再生装置 3 5 を用いて、情報記録媒体 2 2 の第 1 の情報層 1 6 の記録保存性、及び書き換え保存性を測定した。このとき、レーザビーム 1 1 の波長は 4 0 5 n m、対物レンズ 3 1 の開口数 N A は 0 . 8 5、測定時のサンプルの線速度は 4 . 9 m/s、9 . 8 m/s、及び 1 9 . 7 m/s、最短マーク長は 0 . 1 4 9 μ mとした。また、情報はグルーブに記録した。

[0190]

情報記録媒体22の第1の情報層16の第1記録層104の材料と、第1の情報層16の記録保存性、及び書き換え保存性の評価結果について、線速度が4.9m/sの場合(1X)の記録保存性、線速度が9.8m/sの場合(2X)の記録保存性及び書き換え保存性、線速度が19.7m/sの場合(4X)の書き換え保存性の結果を(表1)に示す。なお、記録保存性、及び書き換え保存性については、放置前のジッター値と放置後のジッター値の差が1%未満の場合は◎、1%以上2%未満の場合は○、2%以上3%未満の場合は△、3%以上の場合は×、とした。

[0191]

【表1】

媒体 N o .	第1記録層材料	1 X での 記録 保存性	2 X での 記録 保存性		4 X での 書き換え 保存性
1 — a	Bi ₂ Te ₃	×	Δ	0	0
1 – b	GeTe	0	0	×	×
1 — c	Ge ₂₂ Bi ₂ Te ₂₅	0	0	0	0
1 – d	G e 22 S b 2 T e 25	0	0	Δ	×
1 — е	Ge ₂₂ BiSbTe ₂₅	0	0	0	Δ
1 — f	Ge ₁₉ Sn ₃ Bi ₂ Te ₂₅	0	0	0	0

[0192]

[0193]

以上の結果から、第1記録層104の材料は、Ge、Te、Biの3元素を含む、またはGe、Sb、Te、Biの4元素を含むことが好ましいことがわかった。

[0194]

なお、第1記録層104がGe、Sn、Te、Biの4元素を含むサンプル1-fについても、1Xでの記録保存性、2Xでの記録保存性及び書き換え保存性、4Xでの書き換え保存性の全てにおいて良好な特性が得られた。

【実施例2】

[0195]

実施例2では、図2の情報記録媒体22を作製し、第2記録層204の材料と、第2の情報層23の記録保存性、及び書き換え保存性との関係を調べた。具体的には、第2記録層204の材料が異なる第2の情報層23を含む情報記録媒体22のサンプルを作製し、第2の情報層23の記録保存性、及び書き換え保存性を測定した。

[0196]

によって積層した。

[0197]

次に、第2入射側誘電体層202上に紫外線硬化性樹脂を塗布し、その上に案内溝(深さ20 n m、トラックピッチ0.32 μ m)を形成した基板をかぶせて密着し回転させることによって均一な樹脂層を形成し、樹脂を硬化させた後に基板をはがした。この工程によって、レーザビーム11を導く案内溝が第1の情報層16側に形成された厚さ25 μ m の光学分離層17を形成した。

[0198]

その後、光学分離層 17の上に、透過率調整層 109として TiO_2 層(厚さ:20nm)、第1反射層 108としてAg-Pd-Cu層(厚さ:10nm)、第1反入射側界面層 105として(SiO_2) $_{20}$ (Cr_2O_3) $_{30}$ (ZrO_2) $_{50}$ (mol%)層(厚さ:10nm)、第1記録層 104として Ge_{22} Bi_2 Te_{25} (厚さ:6nm)、第1入射側界面層 103として(SiO_2) $_{35}$ (Cr_2O_3) $_{30}$ (ZrO_2) $_{35}$ (mol%)層(厚さ:5nm)、第1入射側誘電体層 102として $ZnS-SiO_2$ 層(厚さ:40nm、 SiO_2 :20mol%)を順次スパッタリング法によって積層した。最後に、紫外線硬化性樹脂を第1入射側誘電体層 102上に塗布し、ポリカーボネートシート(直径 120mm、厚さ65 μ m)を第1入射側誘電体層 102に密着し回転させることによって均一な樹脂層を形成したのち、紫外線を照射して樹脂を硬化させることによって、厚さ75 μ mの透明層 13を形成した。その後、第2記録層 204、及び第1記録層 104をレーザビームで結晶化させる初期化工程を行った。以上のようにして、第2記録層 204の材料が異なる複数のサンプルを製造した。

[0199]

このようにして得られたサンプルについて、図 5 の記録再生装置 3 5 を用いて、情報記録媒体 2 2 の第 2 の情報層 2 3 の記録保存性、及び書き換え保存性を測定した。このとき、レーザビーム 1 1 の波長は 4 0 5 n m、対物レンズ 3 1 の開口数 N A は 0 . 8 5、測定時のサンプルの線速度は 4 . 9 m/s、9 . 8 m/s、及び 1 9 . 7 m/s、最短マーク長は 0 . 1 4 9 μ mとした。また、情報はグルーブに記録した。

[0200]

情報記録媒体22の第2の情報層23の第2記録層204の材料と、第2の情報層23の記録保存性、及び書き換え保存性の評価結果について、線速度が4.9m/sの場合(1X)の記録保存性、線速度が9.8m/sの場合(2X)の記録保存性及び書き換え保存性、線速度が19.7m/sの場合(4X)の書き換え保存性の結果を(表2)に示す。なお、記録保存性、及び書き換え保存性については、放置前のジッター値と放置後のジッター値の差が2%未満の場合は〇、2%以上3%未満の場合は△、3%以上の場合は×とした。

[0201]

【表2】

媒体 N o .	第2記録層材料	1 X での 記録 保存性	2 X での 記録 保存性	2 X での 書き換え 保存性	4 X での 書き換え 保存性
2 – a	S b 95 V 5	Δ	0	0	0
2 – b	S b ₉₅ M n ₅	Δ	0	0	0
2 - c	S b 95 G a 5	Δ	0	0	0
2 – d	Sb ₉₅ Ge ₅	0	0	0	0
2 — e	S b ₉₅ S e ₅	Δ	0	0	0
2 – f	Sb ₉₅ Ag ₅	Δ	0	. 0	0
2 – g	S b 95 l n 5	Δ	0	0	0
2 – h	Sb ₉₅ Au ₅	Δ	0	0	0
2 – i	S b 75 T e 20 G e 5	0	0	0	Δ
2 — j	S b 75 T e 21 A g 2 I n 2	0	0	0	Δ
2 – k	Ge ₄₅ Bi ₂ Sb ₂ Te ₅₁	0	0	0	Δ
2 – 1	G e 40 S n 5 S b 4 T e 51	0	0	0	Δ
2 – m	G e 40 P b 5 S b 4 T e 51	0	0	0	Δ
2 – n	S b 9 5 S i 5	×	Δ	0	0

[0202]

この結果、第2記録層204が、SbEM1(但し、M1はV、Mn、Ga、Ge、Se、Se、Ag、In、Sn、Te 、Pb 、Bi 及UAu から選ばれる少なくとも一つの元素)を含む場合であるサンプル2-aから2-mでは、1Xでの記録保存性、2Xでの記録保存性及び書き換え保存性、4Xでの書き換え保存性の全てにおいて良好な特性が得られた。また、第2記録層204がM1を含まないサンプル2-nでは、1Xでの記録保存性が不十分であった。

[0203]

以上の結果から、第2記録層204の材料は、SbとM1を含むことが好ましいことがわかった。

【実施例3】

[0204]

実施例3では、図2の情報記録媒体22を作製し、第1記録層104の材料と、第1の情報層16の消去率、記録書き換え回数、記録保存性、及び書き換え保存性との関係を調べた。具体的には、第1記録層104の材料が異なる第1の情報層16を含む情報記録媒体22のサンプルを作製し、第1の情報層16の消去率、記録書き換え回数、記録保存性、及び書き換え保存性を測定した。

[0205]

 207としてAI層(厚さ:10nm)、第2反入射側誘電体層 206として $ZnS-SiO_2$ 層(厚さ:22nm、 SiO_2 :20mol%)、第2反入射側界面層 205として (SiO_2) $_{20}$ (Cr_2O_3) $_{30}$ (ZrO_2) $_{50}$ (mol%) 層(厚さ:5nm)、第2記録層 204として Ge_{22} BiSbTe $_{25}$ 層(厚さ:10nm)、第2入射側界面層 203として (SiO_2) $_{35}$ (Cr_2O_3) $_{30}$ (ZrO_2) $_{35}$ (mol%) 層(厚さ:5nm)、第2入射側誘電体層 202として $2nS-SiO_2$ 層(厚さ:60nm、 SiO_2 :20mol%)を順次スパッタリング法によって積層した。

[0206]

次に、第2入射側誘電体層 202上に紫外線硬化性樹脂を塗布し、その上に案内溝(深さ20nm、トラックピッチ0.32 μ m)を形成した基板をかぶせて密着し回転させることによって均一な樹脂層を形成し、樹脂を硬化させた後に基板をはがした。この工程によって、レーザビーム11を導く案内溝が第1の情報層16側に形成された厚さ25 μ mの光学分離層17を形成した。

[0207]

その後、光学分離層 1 7 の上に、透過率調整層 1 0 9 として T i O_2 層(厚さ: 2 0 n m)、第 1 反射層 1 0 8 として A g -P d -C u 層(厚さ: 1 0 n m)、第 1 反入射側界面層 1 0 5 として(S i O_2) $_{20}$ (C r $_2$ O_3) $_{30}$ (Z r O_2) $_{50}$ (m o 1 %)層(厚さ: 1 0 n m)、第 1 記録層 1 0 4 (厚さ: 6 n m)、第 1 入射側界面層 1 0 3 として(S i O_2) $_{35}$ (C r $_2$ O_3) $_{30}$ (Z r O_2) $_{35}$ (m o 1 %)層(厚さ: 5 n m)、第 1 入射側誘電体層 1 0 2 として Z n S -S i O_2 層(厚さ: 4 0 n m、S i O_2 : 2 0 m o 1 %)を順次スパッタリング法によって積層した。最後に、紫外線硬化性樹脂を第 1 入射側誘電体層 1 0 2 上に塗布し、ポリカーボネートシート(直径 1 2 0 m m、厚さ 6 5 μ m)を第 1 入射側誘電体層 1 0 2 に密着し回転させることによって均一な樹脂層を形成したのち、紫外線を照射して樹脂を硬化させることによって、厚さ 7 5 μ mの透明層 1 3 を形成した。その後、第 2 記録層 2 0 4、及び第 1 記録層 1 0 4 をレーザビームで結晶化させる初期化工程を行った。以上のようにして、第 1 記録層 1 0 4 の材料が異なる複数のサンプルを製造した

[0208]

このようにして得られたサンプルについて、図5の記録再生装置35を用いて、情報記録媒体22の第1の情報層16の消去率、記録書き換え回数、記録保存性、及び書き換え保存性を測定した。このとき、レーザビーム11の波長は405 nm、対物レンズ31の開口数NAは0.85、測定時のサンプルの線速度は4.9 m/s、及び9.8 m/s、最短マーク長は0.149 μ mとした。また、情報はグルーブに記録した。

[0209]

情報記録媒体22の第1の情報層16の第1記録層104の材料と、第1の情報層16の消去率、記録書き換え回数、記録保存性、及び書き換え保存性の評価結果について、線速度が4.9m/sの場合の結果を(表3)に、及び線速度が9.8m/sの場合の結果を(表4)に示す。なお、記録保存性、及び書き換え保存性については、放置前のジッター値と放置後のジッター値の差が2%未満の場合は○、2%以上3%未満の場合は△、3%以上の場合は×とした。

[0210]

【表3】

媒体 No.	第1記録層材料	消去率 (d B)	繰り返し 書き換え 性能(回)	記録 保存性	書き換え 保存性
3 — a	Bi ₂ Te ₃	-40	10000	×	0
3 – b	GeBi₂Te₄	- 3 5	10000	0	0
3 — c	Ge ₂ Bi ₂ Te ₅	- 3 5	10000	0	0
3 — d	Ge4Bi2Te7	- 3 5	10000	0	0
3 — e	Ge ₈ Bi ₂ Te ₁₁	-35	10000	0	0
3 – f	Ge ₂₂ Bi ₂ Te ₂₅	- 3 5	10000	0	0
3 – g	Ge ₃₁ Bi ₂ Te ₃₄	-30	10000	0	0
3 – h	Ge ₄₀ Bi ₂ Te ₄₃	-30	8000	0	0
3 — i	Ge 50 Bi 2 Te 53	-30	7000	0	0
3 — j	Ge 60 Bi 2 Te 63	-30	5000	0	0
3 – k	Ge80Bi2Te83	-25	3000	0	0
3 – 1	GeTe	-20	1000	0	0
3 – m	GeBiTe ₄	-40	10000	Δ	0
3 – n	GeBi _{1.5} Te ₄	-35	10000	0	0
3 - o	Ge 60 Bi 3 Te 63	-30	5000	0	0
3 — p	Ge 60 Bi 5 Te 63	- 3 5	5000	0	0
3 – q	Ge 60 Bi 7 Te 63	- 3 5	5000	0	0
3 – r	Ge 60 Bi 8 Te 63	-40	5000	Δ	0

[0211]

【表4】

媒体 No.	第1記録層材料	消去率 (d B)	繰り返し 書き換え 性能(回)	記録 保存性	書き換え 保存性
3 – a	Bi ₂ Te ₃	-35	10000	0	0
3 — b	GeBi ₂ Te ₄	-30	10000	0	0
3 — c	Ge ₂ Bi ₂ Te ₅	-30	10000	0	0
3 – d	Ge ₄ Bi ₂ Te ₇	-30	10000	0	0
3 — е	Ge ₈ Bi ₂ Te ₁₁	-30	10000	0	0
3 – f	Ge ₂₂ Bi ₂ Te ₂₅	-30	10000	0	0
3 — g	Ge ₃₁ Bi ₂ Te ₃₄	- 2 5	10000	0	0
3 — h	Ge40Bi2Te43	- 2 5	10000	0	0
3 — i	Ge 50 Bi 2 Te 53	- 2 5	8000	0	0
3 — j	Ge 60 Bi 2 Te 63	-25	7000	0	0
3 – k	Ge80Bi2Te83	-20	5000	0	Δ
3 – 1	GeTe	-15	3000	0	×
3 – m	GeBiTe₄	-35	10000	0	0
3 — n	GeBi _{1.5} Te ₄	-30	10000	0	0
3 - o	Ge 60 Bi 3 Te 63	-25	7000	0	0
3 — p	Ge60Bi5Te63	-30	7000	0	0
3 — q	Ge 60 Bi 7 Te 63	-30	7000	0	0
3 – r	Ge60Bi8Te63	-35	7000	0	0

[0212]

この結果、第1記録層104が組成式 $Ge_aBi_bTe_{3+a}$ で表され、a、bが0<a ≤ 60 、 $1.5 \leq b \leq 7$ の範囲にあるサンプル3-bから3-j、及び3-nから3-qでは、線速度4.9 m/sの低転送レートの場合でも、線速度9.8 m/sの高転送レートの場合でも、共に消去率、繰り返し書き換え性能、記録保存性、及び書き換え保存性が良好であることがわかった。また、サンプル3-a、3-m、及び3-rでは、第1記録層104の結晶化速度が速すぎて、低転送レートでの記録保存性がやや不十分であることがわかった。さらに、サンプル3-k、及び3-lでは、第1記録層104の結晶化速度が遅すぎて、高転送レートでの消去率、及び書き換え保存性がやや不十分であることがわかった。

[0213]

以上の結果から、第1記録層104の材料が、組成式 $Ge_aBi_bTe_{3+a}$ で表される場合、a、bが0 < a \leq 60、1. 5 \leq b \leq 7 の範囲にあることが好ましいことがわかった

【実施例4】

[0214]

実施例4では、実施例3と同様の方法により、図2の情報記録媒体22を作製し、第1記録層104の材料と、第1の情報層16の消去率、記録保存性、及び書き換え保存性との関係を調べた。

[0215]

情報記録媒体22の第1の情報層16の第1記録層104の材料と、第1の情報層16の消去率、記録保存性、及び書き換え保存性の評価結果について、線速度が4.9 m/s の場合の結果を(表5)に、及び線速度が9.8 m/s の場合の結果を(表6)に示す。なお、記録保存性、及び書き換え保存性については、放置前のジッター値と放置後のジッター値の差が2%未満の場合は○、2%以上3%未満の場合は△、3%以上の場合は×とした。

【0216】 【表5】

媒体 No.	第1記録層材料	消去率 (d B)	記録 保存性	書き換え 保存性
4 — a	Bi ₂ Te ₃	-40	×	0
4 — b	Geo. 5 Sno. 5 Bi 2 Te 4	- 3 5	0	0
4 — c	G e 1. 5 S n 0. 5 B i 2 T e 5	- 3 5	0	0
4 — d	Ge ₃ SnBi ₂ Te ₇	- 3 5	0	0
4 — е	Ge ₇ SnBi ₂ Te ₁₁	-35	0	0
4 — f	G e _{19.5} S n _{2.5} B i ₂ T e ₂₅	- 3 5	0	0
4 — g	G e _{27.5} S n _{3.5} B i ₂ T e ₃₄	-30	0	0
4 — h	Ge ₃₅ Sn ₅ Bi ₂ Te ₄₃	-30	0	0
4 — i	Ge ₄₃ Sn ₇ Bi ₂ Te ₅₃	-30	0	0
4 — j	G e 52. 5 S n 7. 5 B i 2 T e 63	- 3 0	0	0
4 – k	G e 70 S n 10 B i 2 T e 83	-25	0	0
4 – 1	Ge _{0.9} Sn _{0.1} Te	-20	0	0
4 – m	Ge _{0.5} Sn _{0.5} BiTe ₄	-40	Δ	0
4 – n	G e _{0. 5} S n _{0. 5} B i _{1. 5} T e ₄	- 3 5	0	0
4 – o	G e 52. 5 S n 7. 5 B i 3 T e 63	-30	0	0
4 – p	Ge 52. 5 S n 7. 5 B i 5 T e 63	- 3 5	0	0
4 — q	Ge 52. 5 S n 7. 5 B i 7 T e 63	- 3 5	0	0
4 – r	G e 52, 5 S n 7, 5 B i 8 T e 63	-40	Δ	0

[0217]

【表6】

媒体 No.	第1記録層材料	消去率(dB)	記録 保存性	書き換え 保存性
4 – a	Bi ₂ Te ₃	-35	0	0
4 – b	Ge _{0.5} Sn _{0.5} Bi ₂ Te ₄	- 3 5	0	0
4 – c	G e _{1.5} S n _{0.5} B i ₂ T e ₅	- 3 5	0	0
4 – d	Ge ₃ SnBi ₂ Te ₇	-35	0	0
4 — е	Ge7SnBi2Te11	-35	0	0
4 – f	G e 19. 5 S n 2. 5 B i 2 T e 25	- 3 5	0	0
4 – g	G e _{27. 5} S n _{3. 5} B i ₂ T e ₃₄	-30	0	0
4 – h	Ge35Sn5Bi2Te43	-30	0	0
4 – i	Ge ₄₃ Sn ₇ Bi ₂ Te ₅₃	-30	0	0
4 — j	G e _{5 2. 5} S n _{7. 5} B i ₂ T e _{6 3}	-30	0	0
4 – k	G e 70 S n 10 B i 2 T e 83	- 2 5	0	Δ
4 - 1	Ge _{0.9} Sn _{0.1} Te	-20	0	Δ
4 – m	Ge _{0.5} Sn _{0.5} BiTe ₄	- 3 5	0	0
4 – n	G e _{0. 5} S n _{0. 5} B i _{1. 5} T e ₄	-35	0	0
4 – o	G e 52. 5 S n 7. 5 B i 3 T e 63	-30	0	0
4 — p	G e 52. 5 S n 7. 5 B i 5 T e 63	-35	0	0
4 — q	G e 52. 5 S n 7. 5 B i 7 T e 63	- 3 5	0	0
4 – r	Ge 52. 5 S n 7. 5 B i 8 T e 63	-35	0	0

[0218]

この結果、第1記録層104が組成式(Ge-Sn) $_aBi_bTe_{3+a}$ で表され、a、 $_b$ が0 < $a \le 60$ 、1. $5 \le b \le 7$ の範囲にあるサンプル4-bから4-j、及び4-nから4-qでは、線速度4. 9 m/sの低転送レートの場合でも、線速度9. 8 m/sの高転送レートの場合でも、共に消去率、繰り返し書き換え性能、記録保存性、及び書き換え保存性が良好であることがわかった。また、サンプル4-a、4-m、及び4-rでは、第1記録層104の結晶化速度が速すぎて、低転送レートでの記録保存性がやや不十分であることがわかった。さらに、サンプル4-k、及び4-lでは、第1記録層104の結晶化速度が遅すぎて、高転送レートでの消去率、及び書き換え保存性がやや不十分であることがわかった。

[0219]

以上の結果から、第1記録層104の材料が、組成式(Ge-Sn) $_aBi_bTe_{3+a}$ で表される場合でも、a、bが0 < a \leq 60、1. 5 \leq b \leq 7 の範囲にあることが好ましいことがわかった。

[0220]

また、以上の結果から、第1記録層104の膜厚を6nmと薄くして透過率を確保した 出証特2004-3004083 場合であっても、Geを置換したSnが結晶化能を向上させるため、十分な消去率及び高い転送レートでの書き換え保存性が得られることが分かった。

[0221]

なお、第1記録層104としてSnの代わりにPbが含まれる材料を用いた場合にも同等の結果が得られた。

【実施例5】

[0222]

図2の情報記録媒体22の第1の情報層16において、第1記録層104の材料に、組成式 $Ge_a(Bi-Sb)_bTe_{3+a}$ 、または組成式 $(Ge-M2)_a(Bi-Sb)_bTe_3+a$ (但し、M2はSn及UP b から選ばれる少なくとも一つの元素)と表される場合について、実施例3と同様の実験を行ったところ、同様に0 < a \leq 6 0 、1 . 5 \leq b \leq 7 の範囲にあることが好ましいという結果が得られた。

【実施例6】

[0223]

図2の情報記録媒体22の第1情報層16において、第1記録層104の材料に、組成式 $Ge_aSb_bTe_{3+a}$ または組成式(Ge-M2) $_aSb_bTe_{3+a}$ (但し、M2はSn及びPbから選ばれる少なくとも一つの元素)と表される場合について、実施例3と同様の実験を行ったところ、同様に $0 < a \le 60$ 、1. $5 \le b \le 7$ の範囲にあることが好ましいという結果が得られた。

【実施例7】

[0224]

実施例7では、図2の情報記録媒体22を作製し、第2の情報層23の第2記録層204の材料と、第2の情報層23の消去率、記録書き換え回数、記録保存性、及び書き換え保存性との関係を調べた。具体的には、第2記録層204の材料が異なる第2の情報層23を含む情報記録媒体22のサンプルを作製し、第2の情報層23の消去率、記録書き換え回数、記録保存性、及び書き換え保存性を測定した。

[0225]

[0226]

次に、第2入射側誘電体層202上に紫外線硬化性樹脂を塗布し、その上に案内溝(深さ20 n m、トラックピッチ0.32 μ m)を形成した基板をかぶせて密着し回転させることによって均一な樹脂層を形成し、樹脂を硬化させた後に基板をはがした。この工程によって、レーザビーム11を導く案内溝が第1の情報層16側に形成された厚さ25 μ m の光学分離層17を形成した。

[0227]

その後、光学分離層 1 7 の上に、透過率調整層 1 0 9 として T i O 2層(厚さ: 2 0 nm)、第 1 反射層 1 0 8 として A g -P d -C u 層(厚さ: 1 0 nm)、第 1 反入射側界面層 1 0 5 として(S i O₂) 20(C r 2 O₃) 30(Z r O₂) 50(m o 1 %)層(厚さ: 1 0 nm)、第 1 記録層 1 0 4 として G e 22 B i 2 T e 25 層(厚さ: 6 n m)、第 1 入射側界面層 1 0 3 として(S i O₂) 35(C r 2 O₃) 30(Z r O₂) 35(m o 1 %)層(厚さ:

5 nm)、第1入射側誘電体層102として2 n S - S i O_2 層(厚さ:4 0 nm、S i O_2 :2 0 m o 1 %)を順次スパッタリング法によって積層した。最後に、紫外線硬化性 樹脂を第1入射側誘電体層102上に塗布し、ポリカーボネートシート(直径120 mm、厚さ 6 5 μ m)を第1入射側誘電体層102に密着し回転させることによって均一な樹脂層を形成したのち、紫外線を照射して樹脂を硬化させることによって、厚さ 7 5 μ mの透明層13を形成した。その後、第2記録層204、及び第1記録層104をレーザビームで結晶化させる初期化工程を行った。以上のようにして、第2記録層204の材料が異なる複数のサンプルを製造した。

[0228]

このようにして得られたサンプルについて、図5の記録再生装置35を用いて、情報記録媒体22の第2の情報層23の消去率、記録書き換え回数、記録保存性、及び書き換え保存性を測定した。このとき、レーザビーム11の波長は405 nm、対物レンズ31の開口数NAは0.85、測定時のサンプルの線速度は4.9 m/s、及び9.8 m/s、最短マーク長は0.149 μ mとした。また、情報はグルーブに記録した。

[0229]

情報記録媒体22の第2の情報層23の第2記録層204の材料と、第2の情報層23の消去率、記録書き換え回数、記録保存性、及び書き換え保存性の評価結果について、線速度が4.9m/sの場合の結果を(表7)に、及び線速度が9.8m/sの場合の結果を(表8)に示す。なお、記録保存性、及び書き換え保存性については、放置前のジッター値と放置後のジッター値の差が2%未満の場合は○、2%以上3%未満の場合は△、3%以上の場合は×とした。

【0230】 【表7】

媒体 No.	第2記録層材料	消去率 (d B)	繰り返し 書き換え 性能(回)	記録 保存性	書き換え 保存性
5 – a	S b 50 T e 45 G e 5	-30	4000	0	0
5 – b	Sb ₆₀ Te ₃₅ Ge ₅	-35	5000	0	0
5 — с	S b 70 T e 25 G e 5	-35	5000	0	0
5 – d	S b 80 T e 15 G e 5	- 3 5	5000	0	0
5 — е	Sb ₉₀ Te ₅ Ge ₅	- 3 5	5000	0	0
5 — f	Sb ₉₅ Ge ₅	- 3 5	5000	0	0

[0231]

【表8】

媒体 N o .	第2記録層材料	消去率 (d B)	繰り返し 書き換え 性能(回)	記録 保存性	書き換え 保存性
5 – a	Sb ₅₀ Te ₄₅ Ge ₅	-25	6000	0	0
5 — b	S b 60 T e 35 G e 5	-30	7000	0	0
5 — с	S b 70 T e 25 G e 5	- 3 0	7000	0	0
5 – d	Sb ₈₀ Te ₁₅ Ge ₅	-30	7000	0	0
5 — е	Sb₃₀Te₅Ge₅	-30	7000	0	0
5 – f	Sb ₉₅ Ge ₅	-30	7000	0	0

[0232]

この結果、第2記録層204が組成式 Sb_xM1_{100-x} (但し、M1はTe及びGeから選ばれる少なくとも一つの元素)で表され、xが $50 \le x \le 95$ の範囲にあるサンプル5-aから5-fにおいて、線速度4. 9 m/sの低転送レートの場合でも、線速度9. 8 m/sの高転送レートの場合でも、共に消去率、繰り返し書き換え性能、記録保存性、及び書き換え保存性が良好であることがわかった。

[0233]

また、M1がTe、Geである場合以外に、V、Mn、Ga、Se、Ag、In、Sn、Pb、Bi、Auである材料を第2記録層204に用いた場合にも同様の結果が得られた。

[0234]

以上の結果から、第2記録層204の材料が、組成式 Sb_xM1_{100-x} で表される場合、x が $50 \le x \le 95$ の範囲にあることが好ましいことがわかった。

【実施例8】

[0235]

実施例8では、実施例7と同様の方法により、図2の情報記録媒体22を作製し、第2の情報層23の第2記録層204の材料と、第2の情報層23の消去率、記録書き換え回数、記録保存性、及び書き換え保存性との関係を調べた。

[0236]

情報記録媒体22の第2の情報層23の第2記録層204の材料と、第2の情報層23の消去率、記録書き換え回数、記録保存性、及び書き換え保存性の評価結果について、線速度が4.9m/sの場合の結果を(表9)に、及び線速度が9.8m/sの場合の結果を(表10)に示す。なお、記録保存性、及び書き換え保存性については、放置前のジッター値と放置後のジッター値の差が2%未満の場合は○、2%以上3%未満の場合は△、3%以上の場合は×とした。

[0237]

【表9】

媒体 No.	第2記録層材料	消去率 (d B)	繰り返し 書き換え 性能(回)	記録 保存性	書き換え 保存性
6 – a	S b _{0. 5} T e ₅₀ G e _{49. 5}	-25	3000	0	0
6 – b	S b 5 T e 51 G e 44	-30	10000	0	0
6 — с	S b 10 T e 52 G e 38	- 3 5	10000	0	0
6 – d	S b 15 T e 53 G e 32	-35	10000	0	0
6 — е	S b 20 T e 55 G e 25	- 3 5	10000	0	0
6 — f	S b 25 T e 56 G e 19	-40	10000	Δ	0

【0238】 【表10】

媒体 No.	第2記録層材料	消去率 (d B)	繰り返し 書き換え 性能(回)	記録 保存性	書き換え 保存性
6 — a	S b _{0. 5} T e ₅₀ G e _{49. 5}	-20	5000	0	0
6 – b	S b ₅ T e ₅₁ G e ₄₄	- 2 5	10000	0	0
6 — c	S b 10 T e 52 G e 38	-30	10000	0	0
6 – d	S b 15 T e 53 G e 32	-30	10000	0	0
6 — е	S b 20 T e 55 G e 25	-30	10000	0	0
6 — f	S b 25 T e 56 G e 19	- 3 5	10000	0	0

[0239]

この結果、第2記録層204が組成式 Sb_yM1_{100-y} (但し、M1はTe及びGeから選ばれる少なくとも一つの元素)で表され、yが0<y \le 20の範囲にあるサンプル6-a、6-b、6-c、6-d、及び6-eでは、線速度4.9m/sの低転送レートの場合でも、線速度9.8m/sの高転送レートの場合でも、共に消去率、繰り返し書き換え性能、記録保存性、及び書き換え保存性が良好であることがわかった。また、サンプル6-fでは、第2記録層204の結晶化速度が速すぎて、低転送レートでの記録保存性がやや不十分であることがわかった。

[0240]

また、M1がTe、Geである場合以外に、V、Mn、Ga、Se、Ag、In、Sn、Pb、Bi、Auである材料を第2記録層204に用いた場合にも同様の結果が得られた。

[0241]

以上の結果から、第2記録層204の材料が、組成式 Sb_yM1_{100-y} で表される場合、yが $0 < y \le 20$ の範囲にあることが好ましいことがわかった。

【実施例9】

[0242]

実施例9では、実施例6と同様の方法により、図2の情報記録媒体22を作製し、第2の情報層23の第2記録層204の材料と、第2の情報層23の消去率、記録書き換え回

数、記録保存性、及び書き換え保存性との関係を調べた。

[0243]

情報記録媒体22の第2の情報層23の第2記録層204の材料と、第2の情報層23の消去率、記録書き換え回数、記録保存性、及び書き換え保存性の評価結果について、線速度が4.9m/sの場合の結果を(表11)に、及び線速度が9.8m/sの場合の結果を(表12)に示す。なお、記録保存性、及び書き換え保存性については、放置前のジッター値と放置後のジッター値の差が2%未満の場合は○、2%以上3%未満の場合は△、3%以上の場合は×とした。

【0244】 【表11】

媒体 No.	第2記録層材料	消去率 (d B)	繰り返し 書き換え 性能(回)	記録保存性	書き 換え 保存性
7 – a	B i S b T e 3	- 4 0	10000	Δ	0
7 – b	G e B i S b T e ₄	- 3 5	10000	0	0
7 — c	Ge₂BiSbTe₅	- 3 5	10000	0	0
7 – d	Ge4BiSbTe7	-35	10000	0	0
7 — e	Ge ₈ BiSbTe ₁₁	- 3 5	10000	0	0.
7 — f	Ge ₂₂ BiSbTe ₂₅	- 3 5	10000	0	0
7 — g	Ge ₃₁ BiSbTe ₃₄	- 3 5	10000	0	0
7 — h	Ge40BiSbTe43	- 3 5	10000	0	0
7 — i	Ge 50 BiSbTe 53	- 3 5	8000	0	0
7 — j	Ge 60 B i S b T e 63	- 3 5	7000	0	0
7 – k	Ge 80 B i S b T e 83	- 3 0	5000	0	0
7 — 1	GeTe	- 2 5	3000	0	0
7 – m	G e B i _{0. 5} S b _{0. 5} T e ₄	- 4 0	10000	Δ	0
7 — n	G e B i _{0. 8} S b _{0. 8} T e ₄	- 3 5	10000	0	0
7 - o	Ge 60 Bi 2 Sb 2 Te 63	- 3 5	7000	0	0
7 — p	Ge 60 Bi 3 Sb 3 Te 63	- 3 5	7000	0	0
7 — q	G e 60 B i 3. 5 S b 3. 5 T e 63	- 3 5	7000	0	0
7 – r	Ge 60 Bi 4 Sb 4 Te 63	- 4 0	7000	Δ	0

[0245]

【表12】

媒体 No.	第2記録層材料	消去率 (dB)	繰り返し 書き換え 性能(回)	記録保存性	書き 換え 保存性
7 — a	BiSbTe₃	- 4 0	10000	0	0
7 – b	GeBiSbTe₄	- 3 5	10000	0	0
7 — c	Ge₂BiSbTe₅	- 3 5	10000	0	0
7 – d	Ge4BiSbTe7	- 3 5	10000	0	0
7 — е	Ge B i S b T e 11	- 3 5	10000	0	0
7 — f	Ge ₂₂ BiSbTe ₂₅	- 3 5	10000	0	0
7 — g	Ge ₃₁ BiSbTe ₃₄	- 3 5	10000	0	0
7 — h	Ge ₄₀ BiSbTe ₄₃	- 3 5	10000	0	0
7 — i	Ge 50 BiSbTe 53	- 3 5	10000	0	0
7 — j	Ge 60 BiSbTe 63	- 3 5	8000	0	0
7 – k	Ge 80 BiSbTe 83	- 3 0	7000	0	Δ
7 – 1	GeTe	- 2 5	5000	0	×
7 – m	GeBi _{0.5} Sb _{0.5} Te ₄	- 4 0	10000	0	0
7 — n	G e B i _{0.8} S b _{0.8} T e ₄	- 3 5	10000	0	0
7 – 0	Ge 60Bi 2Sb 2Te 63	- 3 5	8000	0	0
7 — p	Ge 60 Bi 3 Sb 3 Te 63	- 3 5	8000	0	0
7 — q	G e 60 B i 3. 5 S b 3. 5 T e 63	- 3 5	8000	0	0
7 – r	Ge 60 Bi 4 Sb 4 Te 63	- 4 0	8000	0	0

[0246]

この結果、第2記録層204が組成式Gea(Bi-Sb) $_bTe3_{+a}$ で表され、a、bが0< $a \le 60$ 、1. $5 \le b \le 7$ の範囲にあるサンプル7-bから7-j、及び7-nから7-qでは、線速度4. 9 m/sの低転送レートの場合でも、線速度9. 8 m/s の高転送レートの場合でも、共に消去率、繰り返し書き換え性能、記録保存性、及び書き換え保存性が良好であることがわかった。また、サンプル7-a、7-m、及び7-rでは、第2記録層204の結晶化速度が速すぎて、低転送レートでの記録保存性がやや不十分であることがわかった。さらに、サンプル7-k、7-lでは、第2記録層204の結晶化速度が遅すぎて、高転送レートでの消去率、及び書き換え保存性が不十分であることがわかった。

[0247]

以上の結果から、第2記録層204の材料が、組成式 $Ge_a(Bi-Sb)_bTe_{3+a}$ で表される場合、a、bが0 < a \leq 6 0 、1 . 5 \leq b \leq 7 0 範囲にあることが好ましいことがわかった。

【実施例10】

[0248]

図 2 の情報記録媒体 2 2 の第 2 の情報層 2 3 において、第 2 記録層 2 0 4 の材料に、組成式(Ge-M2) $_a$ (Bi-Sb) $_bTe_{3+a}$ (但し、M2 は Sn 及び Pb から選ばれる少なくとも一つの元素)と表される場合について、実施例 8 と同様の実験を行ったところ、同様に $0 < a \le 6$ 0 、 1 . $5 \le b \le 7$ の範囲にあることが好ましいという結果が得られた。

【実施例11】

[0249]

実施例11では、図2の情報記録媒体22を作製し、第2の情報層23の第2記録層204の材料と、第2の情報層23の消去率、記録書き換え回数、記録保存性、及び書き換え保存性との関係、及び第1の情報層16の第1記録層104の材料と、第1の情報層16の消去率、記録書き換え回数、記録保存性、及び書き換え保存性との関係を調べた。具体的には、第2記録層204の材料が異なる第2の情報層23、及び第1記録層104の材料が異なる第1の情報層16を含む情報記録媒体22のサンプルを作製し、第2の情報層23と第1の情報層16の消去率、記録書き換え回数、記録保存性、及び書き換え保存性を測定した。

[0250]

[0251]

次に、第2入射側誘電体層202上に紫外線硬化性樹脂を塗布し、その上に案内溝(深さ20 n m、トラックピッチ0.32 μ m)を形成した基板をかぶせて密着し回転させることによって均一な樹脂層を形成し、樹脂を硬化させた後に基板をはがした。この工程によって、レーザビーム11を導く案内溝が第1の情報層16側に形成された厚さ25 μ m の光学分離層17を形成した。

[0252]

その後、光学分離層 17の上に、透過率調整層 109としてTiO2層(厚さ:20nm)、第1反射層 108としてAg-Pd-Cu層(厚さ:10nm)、第1反入射側界面層 105として(SiO2)20 (Cr2O3)30 (ZrO2)50 (mol%)層(厚さ:10nm)、第1記録層 104 (厚さ:6nm)、第1入射側界面層 103として(SiO2)35 (Cr2O3)30 (ZrO2)35 (mol%)層(厚さ:5nm)、第1入射側誘電体層 102として 2nS-SiO2層(厚さ:40nm、SiO2:20mol%)を順次スパッタリング法によって積層した。最後に、紫外線硬化性樹脂を第1入射側誘電体層 102上に塗布し、ポリカーボネートシート(直径 120mm、厚さ65 μ m)を第1入射側誘電体層 102に密着し回転させることによって均一な樹脂層を形成したのち、紫外線を照射して樹脂を硬化させることによって均一な樹脂層を形成したのち、紫外線を照射して樹脂を硬化させることによって、厚さ75 μ mの透明層 13を形成した。その後、第2記録層 204、及び第1記録層 104をレーザビームで結晶化させる初期化工程を行った。以上のようにして、第2記録層 204、及び第1記録層 104の材料が異なる複数のサンプルを製造した。

[0253]

このようにして得られたサンプルについて、図5の記録再生装置35を用いて、情報記録媒体22の第2の情報層23、及び第1の情報層16の消去率、記録書き換え回数、記

録保存性、及び書き換え保存性を測定した。このとき、レーザビーム 1 1 の波長は 4 0 5 n m、対物レンズ 3 1 の開口数 N A は 0 . 8 5、測定時のサンプルの線速度は 4 . 9 m / s、及び 9 . 8 m / s、最短マーク長は 0 . 1 4 9 μ m とした。また、情報はグルーブに記録した。

[0254]

情報記録媒体22の第2の情報層23の第2記録層204の材料と、第2の情報層23の消去率、記録書き換え回数、記録保存性、及び書き換え保存性の評価結果について、線速度が4.9m/sの場合の結果を(表13)に、及び線速度が9.8m/sの場合の結果を(表14)に示す。また、情報記録媒体22の第1の情報層16の第1記録層104の材料と、第1の情報層16の消去率、記録書き換え回数、記録保存性、及び書き換え保存性の評価結果について、線速度が4.9m/sの場合の結果を(表15)に、及び線速度が9.8m/sの場合の結果を(表16)に示す。なお、記録保存性、及び書き換え保存性については、放置前のジッター値と放置後のジッター値の差が2%未満の場合は〇、2%以上3%未満の場合は△、3%以上の場合は×とした。

【0255】 【表13】

媒体 No.	第2記録層材料	消去率 (d B)	繰り返し 書き換え 性能(回)	記録 保存性	書き換え 保存性
8 – a	Bi ₂ Te ₃	-40	10000	×	0
8 – b	GeBi ₂ Te ₄	- 3 5	10000	0	0
8 – c	Ge₂Bi₂Te₅	-35	10000	0	0
8 – d	Ge ₄ Bi ₂ Te ₇	- 3 5	10000	0	0
8 — е	Ge ₈ B i ₂ T e ₁₁	- 3 5	10000	0	0
8 – f	Ge ₂₂ Bi ₂ Te ₂₅	-35	10000	0	0
8 – g	Ge ₃₁ Bi ₂ Te ₃₄	-35	10000	0	0
8 — h	Ge ₄₀ Bi ₂ Te ₄₃	-35	10000	0	0
8 – i	Ge 50 Bi 2 Te 53	-35	8000	0	0
8 — j	Ge ₆₀ Bi ₂ Te ₆₃	-35	7000	0	0
8 – k	Ge 80 Bi 2 Te 83	-30	5000	0	0
8 – I	GeTe	-25	3000	0	0
8 – m	GeBiTe ₄	-40	10000	Δ	0
8 — n	GeBi _{1.5} Te ₄	- 3 5	10000	0	0
8 — o	Ge60Bi3Te63	- 3 5	7000	0	0
8 – p	Ge60Bi5Te63	-35	7000	0	0
8 – q	Ge 60Bi 7Te 63	-35	7000	0	0
8 – r	Ge 60Bi 8Te 63	-40	7000	Δ	0

[0256]

【表14】

媒体 N o .	第2記録層材料	消去率 (d B)	繰り返し 書き換え 性能(回)	記録 保存性	書き換え 保存性
8 – a	Bi ₂ Te ₃	-35	10000	0	0
8 – b	GeBi ₂ Te ₄	- 3 5	10000	0	0
8 — c	Ge ₂ Bi ₂ Te ₅	- 3 5	10000	0	0
8 – d	Ge₄Bi₂Te7	- 3 5	10000	0	0
8 — е	Ge ₈ Bi ₂ Te ₁₁	- 3 5	10000	0	0
8 – f	Ge ₂₂ Bi ₂ Te ₂₅	-35	10000	0	0
8 – g	Ge ₃₁ Bi ₂ Te ₃₄	-30	10000	0	0
8 – h	Ge40Bi2Te43	-30	10000	0	0
8 — i	Ge ₅₀ Bi ₂ Te ₅₃	-30	10000	0	0
8 — j	Ge 60 Bi 2 Te 63	-30	8000	0	0
8 – k	Ge 80 Bi 2 Te 83	-25	7000	0	Δ
8 – 1	GeTe	-20	5000	0	×
8 – m	GeBiTe ₄	-35	10000	0	0
8 — n	GeBi _{1.5} Te ₄	-35	10000	0	0
8 - o	Ge 60 Bi 3 Te 63	-30	8000	0	0
8 — p	Ge 60 Bi 5 Te 63	-35	8000	0	0
8 – q	Ge 60 Bi 7 Te 63	- 3 5	8000	0	0
8 – r	Ge 60 Bi 8 Te 63	-35	8000	0	0

[0257]

【表15】

媒体 No.	第1記録層材料	消去率 (d B)	繰り返し 書き換え 性能(回)	記録 保存性	書き換え 保存性
8 – a	Bi ₂ Te ₃	-40	10000	×	0
8 – b	GeBi ₂ Te ₄	- 3 5	10000	0	0
8 — c	Ge ₂ Bi ₂ Te ₅	- 3 5	10000	0	0
8 — d	Ge ₄ Bi ₂ Te ₇	- 3 5	10000	0	0
8 — е	Ge ₈ B i ₂ T e ₁₁	-35	10000	0	0
8 — f	Ge ₂₂ Bi ₂ Te ₂₅	- 3 5	10000	0	0
8 – g	Ge ₃₁ Bi ₂ Te ₃₄	-30	10000	0	0
8 — h	Ge ₄₀ Bi ₂ Te ₄₃	-30	8000	0	0
8 — i	Ge 50 Bi 2 Te 53	-30	7000	0	0
8 — j	Ge ₆₀ Bi ₂ Te ₆₃	-30	5000	0	0
8 – k	Ge 80 Bi 2 Te 83	-25	3000	0	0
8 — I	GeTe	-20	1000	0	0
8 – m	G e B i T e ₄	-40	10000	Δ	0
8 — n	GeBi _{1.5} Te ₄	-35	10000	0	0
8 – o	Ge 60 Bi 3 Te 63	-30	5000	0	0
g - p	Ge60Bi5Te63	-35	5000	0	0
8 – q	Ge60Bi7Te63	-35	5000	0	0
8 – r	Ge 60 Bi 8 Te 63	-40	5000	Δ	0

[0258]

【表16】

媒体 No.	第1記録層材料	消去率 (d B)	繰り返し 書き換え 性能(回)	記録 保存性	書き換え 保存性
8 – a	Bi ₂ Te ₃	-35	10000	0	0
8 – b	GeBi₂Te₄	-30	10000	0	0
8 – c	Ge ₂ Bi ₂ Te ₅	-30	10000	0	0
8 – d	Ge₄Bi₂Te7	-30	10000	0	0
8 — е	Ge ₈ B i ₂ T e ₁₁	-30	10000	0	0
8 – f	Ge ₂₂ Bi ₂ Te ₂₅	-30	10000	0	0
8 — g	Ge ₃₁ Bi ₂ Te ₃₄	-25	10000	0	0
8 — h	Ge40Bi2Te43	-25	10000	0	0
8 — i	Ge 50 Bi 2 Te 53	- 2 5	8000	0	0
8 — j	Ge 60 Bi 2 Te 63	-25	7000	0	0
8 – k	Ge ₈₀ Bi ₂ Te ₈₃	-20	5000	0	Δ
8 – 1	GeTe	-15	3000	0	×
8 – m	G e B i T e ₄	-35	10000	0	0
8 — n	GeBi _{1.5} Te ₄	-30	10000	0	0
8 - o	Ge 60 Bi 3 Te 63	-25	7000	0	0
q – 8	Ge 60 Bi 5 Te 63	-30	7000	0	0
8 — q	Ge 60 Bi 7 Te 63	-30	7000	0	0
8 – r	Ge60Bi8Te63	-35	7000	0	0

[0259]

この結果、第2記録層204、及び第1記録層104が、共に組成式 $Ge_aBi_bTe_{3+a}$ で表され、a、bが0<a ≤ 6 0、1. 5 $\leq b$ ≤ 7 の範囲にあるサンプル8 -b から8 -j、及び8 -n から8 -q では、第2の情報層23、及び第1の情報層16において、線速度4.9 m/sの低転送レートの場合でも、線速度9.8 m/sの高転送レートの場合でも、共に消去率、繰り返し書き換え性能、記録保存性、及び書き換え保存性が良好であることがわかった。また、サンプル8 -a 、8 -m 、及び8 -r では、第2記録層204、及び第1記録層104の結晶化速度が速すぎて、低転送レートでの記録保存性がやや不十分であることがわかった。さらに、サンプル8 -k 、8 -l では、第2記録層204、及び第1記録層104の結晶化速度が遅すぎて、高転送レートでの消去率、及び書き換え保存性が不十分であることがわかった。

[0260]

以上の結果から、第2記録層204、及び第1記録層104の材料が、組成式 $Ge_aBi_bTe_{3+a}$ で表される場合、a、bが0 < a ≤ 6 0、1. 5 $\leq b$ ≤ 7 の範囲にあることが好ましいことがわかった。

[0261]

なお、上記のサンプルでは第2記録層204と第1記録層104は同じ組成の材料であったが、第2記録層204と第1記録層104の材料が異なる場合にも、第2記録層204、及び第1記録層104の材料が、組成式 $Ge_aBi_bTe_{3+a}$ で表され、a、bが0 < $a \le 60$ 、1. $5 \le b \le 7$ の範囲にある場合には上記と同様の結果が得られた。

【実施例12】

[0262]

図2の情報記録媒体22の第2の情報層23、及び第1の情報層16において、第2記録層204、または第1記録層104の材料に、組成式 (Ge-M2) $_aBi_bTe_{3+a}$ と表される場合について、実施例11と同様の実験を行ったところ、同様に $0 < a \le 60$ 、1. $5 \le b \le 7$ の範囲にあることが好ましいという結果が得られた。

【実施例13】

[0263]

実施例13では、図2の情報記録媒体22を作製し、第1記録層104の膜厚と、第1の情報層16の消去率、記録書き換え回数、記録保存性、及び書き換え保存性との関係を調べた。具体的には、第1記録層104の膜厚が異なる第1の情報層16を含む情報記録媒体22のサンプルを作製し、第1の情報層16の消去率、記録書き換え回数、記録保存性、及び書き換え保存性を測定した。

[0264]

[0265]

次に、第2入射側誘電体層 202上に紫外線硬化性樹脂を塗布し、その上に案内溝(深さ20nm、トラックピッチ0.32 μ m)を形成した基板をかぶせて密着し回転させることによって均一な樹脂層を形成し、樹脂を硬化させた後に基板をはがした。この工程によって、レーザビーム 11を導く案内溝が第1の情報層 16側に形成された厚さ25 μ mの光学分離層 17を形成した。

[0266]

その後、光学分離層 17の上に、透過率調整層 109として TiO_2 層(厚さ:20 nm)、第1反射層 108としてAg-Pd-Cu層(厚さ:10 nm)、第1反入射側界面層 105として(SiO_2) $_{20}$ (Cr_2O_3) $_{30}$ (ZrO_2) $_{50}$ (mol%)層(厚さ:10 nm)、第1記録層 104として $Ge_{22}Bi_2Te_{25}$ 層、第1入射側界面層 103として(SiO_2) $_{35}$ (Cr_2O_3) $_{30}$ (ZrO_2) $_{35}$ (mol%)層(厚さ:5nm)、第1入射側誘電体層 102として $ZnS-SiO_2$ 層(厚さ:40nm、 SiO_2 :20mol%)を順次スパッタリング法によって積層した。最後に、紫外線硬化性樹脂を第1入射側誘電体層 102に密着し回転させることによって均一な樹脂層を形成したのち第1入射側誘電体層 102に密着し回転させることによって均一な樹脂層を形成したのち、紫外線を照射して樹脂を硬化させることによって、厚さ75 μ mの透明層 13を形成した。その後、第2記録層 204、及び第1記録層 104をレーザビームで結晶化させる初期化工程を行った。以上のようにして、第1記録層 104の膜厚が異なる複数のサンプルを製造した。

[0267]

このようにして得られたサンプルについて、図5の記録再生装置35を用いて、情報記録媒体15の第1の情報層16の消去率、記録書き換え回数、記録保存性、及び書き換え保存性を測定した。このとき、レーザビーム11の波長は405 nm、対物レンズ31の開口数NAは0.85、測定時のサンプルの線速度は4.9 m/s、及び9.8 m/s、最短マーク長は0.149 μ mとした。また、情報はグルーブに記録した。

[0268]

情報記録媒体22の第1の情報層16の第1記録層104の膜厚と、第1の情報層16の消去率、記録書き換え回数、記録保存性、及び書き換え保存性の評価結果について、線速度が4.9m/sの場合の結果を(表17)に、及び線速度が9.8m/sの場合の結果を(表18)に示す。なお、記録保存性、及び書き換え保存性については、放置前のジッター値と放置後のジッター値の差が2%未満の場合は○、2%以上3%未満の場合は△、3%以上の場合は×とした。

【0269】 【表17】

媒体 No.	第1記録層膜厚 (nm)	消去率 (d B)	繰り返し 書き換え 性能(回)	記録 保存性	書き換え 保存性
9 — a	1 2	-40	3000	×	0
9 — b	1 0	-40	5000	×	0
9 — c	9	- 3 5	8000	0	0
9 – d	8	-30	10000	0	0
9 — е	6	-30	10000	0	0
9 – f	4	- 3 0	10000	0	0

【0270】 【表18】

媒体 No.	第1記録層膜厚 (nm)	消去率 (d B)	繰り返し 書き換え 性能(回)	記録 保存性	書き換え 保存性
9 — a	1 2	-35	10000	0	0
9 – b	1 0	-35	10000	0	0
9 — c	9	-30	10000	0	0
9 – d	8	-30	10000	0	0
9 — е	6	- 3 0	10000	0	0
9 – f	4	- 2 5	10000	0	0

[0271]

この結果、第1記録層104の膜厚が、9nm以下であるサンプル9-c、9-d、9-e、及び9-fでは、線速度4.9m/sの低転送レートの場合でも、線速度9.8m/sの高転送レートの場合でも、共に消去率、繰り返し書き換え性能、記録保存性、及び書き換え保存性が良好であることがわかった。また、第1記録層104の膜厚が9nmより厚いサンプル9-a、9-bでは、第1記録層104の結晶化速度が速すぎて、低転送

レートでの記録保存性が不十分であることがわかった。

[0272]

以上の結果から、第1記録層104の膜厚は、9nm以下であることが好ましいことが わかった。

【実施例14】

[0273]

実施例14では、図2の情報記録媒体22を作製し、第2の情報層23の第2記録層204の膜厚と、第2の情報層23の消去率、記録書き換え回数、記録保存性、及び書き換え保存性との関係を調べた。具体的には、第2記録層204の膜厚が異なる第2の情報層23を含む情報記録媒体22のサンプルを作製し、第2の情報層23の消去率、記録書き換え回数、記録保存性、及び書き換え保存性を測定した。

[0274]

[0275]

次に、第2入射側誘電体層202上に紫外線硬化性樹脂を塗布し、その上に案内溝(深さ20 n m、トラックピッチ0.32 μ m)を形成した基板をかぶせて密着し回転させることによって均一な樹脂層を形成し、樹脂を硬化させた後に基板をはがした。この工程によって、レーザビーム11を導く案内溝が第1の情報層16側に形成された厚さ25 μ m の光学分離層17を形成した。

[0276]

その後、光学分離層 17の上に、透過率調整層 109としてTiO2層(厚さ:20nm)、第1反射層 108としてAg-Pd-Cu層(厚さ:10nm)、第1反入射側界面層 105として(SiO2)20 (Cr2O3)30 (ZrO2)50 (mol%)層(厚さ:10nm)、第1記録層 104としてGe22Bi2Te25層(厚さ:6nm)、第1入射側界面層 103として(SiO2)35 (Cr2O3)30 (ZrO2)35 (mol%)層(厚さ:5nm)、第1入射側誘電体層 102としてZnS-SiO2層(厚さ:40nm、SiO2:20mol%)を順次スパッタリング法によって積層した。最後に、紫外線硬化性樹脂を第1入射側誘電体層 102上に塗布し、ポリカーボネートシート(直径 120mm、厚さ65 μ m)を第1入射側誘電体層 102に密着し回転させることによって均一な樹脂層を形成したのち、紫外線を照射して樹脂を硬化させることによって均一な樹脂層を形成したのち、紫外線を照射して樹脂を硬化させることによって、厚さ75 μ mの透明層 13を形成した。その後、第2記録層 204、及び第1記録層 104をレーザビームで結晶化させる初期化工程を行った。以上のようにして、第2記録層 204の膜厚が異なる複数のサンプルを製造した。

[0277]

このようにして得られたサンプルについて、図5の記録再生装置35を用いて、情報記録媒体22の第2の情報層23の消去率、記録書き換え回数、記録保存性、及び書き換え保存性を測定した。このとき、レーザビーム11の波長は405 nm、対物レンズ31の開口数NAは0.85、測定時のサンプルの線速度は4.9 m/s、及び9.8 m/s、最短マーク長は0.149 μ mとした。また、情報はグルーブに記録した。

[0278]

情報記録媒体22の第2の情報層23の第2記録層204の膜厚と、第2の情報層23の消去率、記録書き換え回数、記録保存性、及び書き換え保存性の評価結果について、線速度が4.9m/sの場合の結果を(表19)に、及び線速度が9.8m/sの場合の結果を(表20)に示す。なお、記録保存性、及び書き換え保存性については、放置前のジッター値と放置後のジッター値の差が2%未満の場合は○、2%以上3%未満の場合は△、3%以上の場合は×とした。

【0279】 【表19】

媒体 No.	第2記録層膜厚 (nm)	消去率 (d B)	繰り返し 書き換え 性能(回)	記録 保存性	書き換え 保存性
10 - a	1 6	-40	3000	×	0
10-b	1 5	-35	5000	0	0
10-с	1 2	-35	8000	0	0
1 0 — d	. 9	-30	10000	0	0
10-е	7	-30	10000	0	0
10 — f	6	-30	10000	0	0
10-g	5	-25	10000	0	0

【0280】 【表20】

媒体 No.	第2記録層膜厚 (nm)	消去率 (d B)	繰り返し 書き換え 性能(回)	記録 保存性	書き換え 保存性
10 — a	1 6	-35	5000	0	0
10-b	1 5	-30	7000	0	0
10-c	1 2	-30	10000	0	0
10 — d	9	-30	10000	0	0
10 — е	7	- 2 5	10000	0	0
1 0 — f	6	-25	10000	0	0
10-g	5	-20	10000	0	×

[0281]

この結果、第2記録層204の膜厚が、6nmから15nmの範囲にあるサンプル10-b、10-c、10-d、10-e、及び10-fでは、線速度4.9m/sの低転送レートの場合でも、線速度9.8m/sの高転送レートの場合でも、共に消去率、繰り返し書き換え性能、記録保存性、及び書き換え保存性が良好であることがわかった。また、第2記録層204の膜厚が15nmより厚いサンプル10-aでは、第2記録層204の結晶化速度が速すぎて、低転送レートでの記録保存性が不十分であることがわかった。さらに、第2記録層204の膜厚が6nmより薄いサンプル10-gでは、第2記録層204の結晶化速度が遅すぎて、高転送レートでの消去率、及び書き換え保存性が不十分であることがわかった。

[0282]

以上の結果から、第2記録層204の膜厚は、6 nmから15 nmの範囲にあることが好ましいことがわかった。

【実施例15】

[0283]

実施例15では、図4の情報記録媒体29を作製し、実施例12及び実施例13と同様の実験を行った。

[0284]

[0285]

[0286]

その後、紫外線硬化性樹脂を透過率調整層109上に塗布し、基板28の第2入射側誘電体層202を透過率調整層109に密着し回転させることによって均一な樹脂層(厚さ20μm)を形成したのち、紫外線を照射して樹脂を硬化させることによって、接着層25を介して基板24と基板28を接着させた。最後に、第2記録層204、及び第1記録層104の全面を結晶化させる初期化工程を行った。

[0287]

このようにして得られたサンプルについて、実施例12及び実施例13と同様の方法によって、情報記録媒体29の第1の情報層16、及び第2の情報層23の消去率、記録書き換え回数、記録保存性、及び書き換え保存性を測定した。

[0288]

このとき、レーザビーム 11 の波長は 405 n m、対物レンズ 31 の開口数 N A は 0.65 、測定時のサンプルの線速度は 8.6 m / s 、及び 17.2 m / s 、最短マーク長は 0.294 μ m とした。また、情報はグルーブに記録した。

[0289]

この結果、実施例12及び実施例13と同様に、第1記録層104の膜厚が9nm以下の場合、及び第2記録層の膜厚が6nmから15nmである場合に、第1の情報層16、及び第2の情報層23の消去率、記録書き換え回数、記録保存性、及び書き換え保存性が良好な情報記録媒体29が得られた。

【実施例16】

[0290]

実施例1から実施例15において、第1入射側界面層103、第1反入射側界面層105、第2入射側界面層203、及び第2反入射側界面層205が、Ga₂O₃、SnO₂、ZrO₂、HfO₂、Nb₂O₅、Ta₂O₅、SiO₂、Cr₂O₃、Al₂O₃、TiO₂、ZnO、Zr-N、Hf-N、Nb-N、Ta-N、Si-N、Cr-N、Ge-N、Al-N、Ge-Si-N、Ge-Cr-N、YF₃、LaF₃、CeF₃、GdF₃、DyF₃、ErF₃、YbF₃、C及びZnSから選ばれる少なくとも一つを含む場合についても、同様の結果が得られた。

【実施例17】

[0291]

実施例17では、図1においてN=4である4つの情報層を有する情報記録媒体15を製造し、それぞれの情報層における記録保存性、及び書き換え保存性を調べた。

[0292]

[0293]

次に、第4入射側誘電体層 4 0 2上に紫外線硬化性樹脂を塗布し、その上に案内溝(深さ 2 0 n m、トラックピッチ 0. 3 2 μ m)を形成した基板をかぶせて密着し回転させることによって均一な樹脂層を形成し、樹脂を硬化させた後に基板をはがした。この工程によって、レーザビーム 1 1 を導く案内溝が第 1 の情報層 1 6 側に形成された厚さ 1 0 μ m の光学分離層 2 0 を形成した。

[0294]

その後、光学分離層 20 の上に、第3透過率調整層 30 9 としてT i O_2 層(厚さ:20 n m)、第3反射層 30 8 としてA g -P d -C u 層(厚さ:10 n m)、第3反入射側界面層 30 5 として(S i O_2) $_{20}$ (C r $_2$ O_3) $_{30}$ (Z r O_2) $_{50}$ (m o 1 %)層(厚さ:10 n m)、第3記録層 30 4 としてG e $_{20}$ B i $_2$ T e $_{23}$ 層(厚さ:6 n m)、第3入射側界面層 30 3 として(S i O_2) $_{35}$ (C r $_2$ O_3) $_{30}$ (Z r O_2) $_{35}$ (m o 1 %)層(厚さ:5 n m)、第3入射側誘電体層 30 2 としてZ n S -S i O_2 層(厚さ:40 n m、S i O_2 : 20 m o 1 %)を順次スパッタリング法によって積層した。

[0295]

次に、第3入射側誘電体層302上に紫外線硬化性樹脂を塗布し、その上に案内溝(深さ20 n m、トラックピッチ0.32 μ m)を形成した基板をかぶせて密着し回転させることによって均一な樹脂層を形成し、樹脂を硬化させた後に基板をはがした。この工程によって、レーザビーム11を導く案内溝が第1の情報層16側に形成された厚さ10 μ m の光学分離層19を形成した。

[0296]

その後、光学分離層 19の上に、第2透過率調整層 209としてTi02層(厚さ:20nm)、第2反射層 208としてAg-Pd-Cu層(厚さ:10nm)、第2反入射側界面層 205として(SiO_2) $_{20}$ (Cr_2O_3) $_{30}$ (ZrO_2) $_{50}$ (mol%)層(厚さ:10nm)、第2記録層 204として Ge_{30} Bi $_2$ Te $_{33}$ 層(厚さ:5nm)、第2入射側界面層 203として(SiO_2) $_{35}$ (Cr_2O_3) $_{30}$ (ZrO_2) $_{35}$ (mol%)層(厚さ:5nm)、第2入射側誘電体層 202として $ZnS-SiO_2$ 層(厚さ:40nm、

Si〇2:20mol%)を順次スパッタリング法によって積層した。

[0297]

次に、第2入射側誘電体層202上に紫外線硬化性樹脂を塗布し、その上に案内溝(深さ20 n m、トラックピッチ0.32 μ m)を形成した基板をかぶせて密着し回転させることによって均一な樹脂層を形成し、樹脂を硬化させた後に基板をはがした。この工程によって、レーザビーム11を導く案内溝が第1の情報層16側に形成された厚さ10 μ m の光学分離層17を形成した。

[0298]

その後、光学分離層 17の上に、透過率調整層 109として TiO_2 層(厚さ:20 nm)、第1反射層 108としてAg-Pd-Cu層(厚さ:10 nm)、第1反入射側界面層 105として(SiO_2)20(Cr_2O_3)30(ZrO_2)50(mol%)層(厚さ:10 nm)、第1記録層 104として Ge_4 0 Bi_2Te_4 3層(厚さ:4 nm)、第1入射側界面層 103として(SiO_2)35(Cr_2O_3)30(ZrO_2)35(mol%)層(厚さ:5 nm)、第1入射側誘電体層 102として $ZnS-SiO_2$ 層(厚さ:40 nm、 SiO_2 : 20 mol%)を順次スパッタリング法によって積層した。

[0299]

最後に、紫外線硬化性樹脂を第1入射側誘電体層102上に塗布し、ポリカーボネートシート(直径120mm、厚さ60 μ m)を第1入射側誘電体層102に密着し回転させることによって均一な樹脂層を形成したのち、紫外線を照射して樹脂を硬化させることによって、厚さ70 μ mの透明層13を形成した。その後、第4記録層404、第3記録層304、第2記録層204、及び第1記録層104を、順次レーザビームで結晶化させる初期化工程を行った。以上のようにして、4つの情報層を有する情報記録媒体15を製造した。

[0300]

このようにして得られた情報記録媒体15において、図5の記録再生装置35を用いて、情報記録媒体15の4つの情報層における記録保存性、及び書き換え保存性を調べた。このとき、レーザビーム11の波長は405nm、対物レンズ31の開口数NAは0.85、測定時のサンプルの線速度は4.9m/s(1X)、及び9.8m/s(2X)、最短マーク長は0.149μmとした。また、情報はグルーブに記録した。

[0301]

情報記録媒体15の4つの情報層において、それぞれの記録層の組成と膜厚、及び1Xでの記録保存性、及び2Xでの書き換え保存性の関係を(表21)に示す。なお、記録保存性、及び書き換え保存性については、放置前のジッター値と放置後のジッター値の差が2%未満の場合は〇、2%以上3%未満の場合は△、3%以上の場合は×とした。

[0302]

【表21】

	記録層材料	記録層 膜厚 (nm)	1 X での 記録 保存性	2 X での 書き換え 保存性
第1記録層	Ge ₄₀ Bi ₂ Te ₄₃	4	0	0
第2記録層	Ge ₃₀ Bi ₂ Te ₃₃	5	0	0
第3記録層	Ge ₂₀ Bi ₂ Te ₂₃	6	0	0
第4記録層	Ge ₂₂ BiSbTe ₂₅	1 2	0	0

[0303]

この結果、4つの情報層全てにおいて、1 Xでの記録保存性、及び2 Xでの書き換え保存性が良好であることがわかった。

【実施例18】

[0304]

実施例18では、図6の電気的情報記録媒体41を製造し、その電流の印加による相変 化を確認した。

[0305]

基板 36 として、表面を窒化処理したS i 基板を準備し、その上に下部電極 37 として P t を面積 10μ m× 10μ mで厚さ 0. 1μ m、第 1 記録層 38 として G e 22 B i 2 T e 25 を面積 5μ m× 5μ mで厚さ 0. 1μ m、第 2 記録層 39 として S b 70 T e 25 G e 5 を面積 5μ m× 5μ mで厚さ 0. 1μ m、上部電極 40 として 10 t を面積 10 m 10

[0306]

ここで、第1記録層38の融点 T_{m1} は630 \mathbb{C} 、結晶化温度 T_{x1} は170 \mathbb{C} 、結晶化時間 t_{x1} は100 n s である。また、第2記録層39の融点 T_{m2} は550 \mathbb{C} 、結晶化温度 T_{x2} は200 \mathbb{C} 、結晶化時間 t_{x2} は50 n s である。さらに、第1記録層38が非晶質相での抵抗値 r_{a1} は500 Ω 、結晶相での抵抗値 r_{c1} は10 Ω であり、第2記録層39が非晶質相での抵抗値 r_{a2} は800 Ω 、結晶相での抵抗値 r_{c2} は20 Ω である。

[0307]

第1記録層 38 及び第 2 記録層 39 が共に非晶質相の状態 1 のとき、下部電極 37 と上部電極 40 の間に、図 9 の記録波形 50 1 において $I_{c1} = 5$ m A、 $t_{c1} = 150$ n s の電流パルスを印加したところ、第 1 記録層 38 のみが非晶質相から結晶相に転移した(以下、状態 2 とする)。また、状態 1 のとき、下部電極 37 と上部電極 40 の間に、図 9 の記録波形 50 2 において $I_{c2} = 10$ m A、 $t_{c2} = 10$ n s の電流パルスを印加したところ、第 2 記録層 39 のみが非晶質相から結晶相に転移した(以下、状態 3 とする)。また、状態 1 のとき、下部電極 37 と上部電極 40 の間に、図 9 の記録波形 50 3 において $I_{c2} = 10$ m A、 $t_{c1} = 150$ n s の電流パルスを印加したところ、第 1 記録層 38 及び第 2 記録層 39 が共に非晶質相から結晶相に転移した(以下、状態 4 とする)。

[0308]

次に、第1記録層 38 及び第 2 記録層 39 が共に結晶相で低抵抗状態の状態 4 のとき、下部電極 37 と上部電極 40 の間に、図 9 の記録波形 50 4 において $I_{a1}=20$ m A、 $I_{c2}=10$ m B、 $I_{c2}=10$ m B、

[0309]

さらに、状態 2 もしくは状態 3 のとき、図 9 の記録波形 5 0 3 において I_{c2} = 1 0 m A、 t_{c1} = 1 5 0 n s の電流パルスを印加したところ、第 1 記録層 3 8 及び第 2 記録層 3 9 が共に非晶質相から結晶相に転移した(状態 4)。また、状態 2 もしくは状態 3 のとき、図 9 の消去波形 5 0 7 において I_{a1} = 2 0 m A、 I_{c2} = 1 0 m A、 t_{c1} = 1 5 0 n s、 t_{a1} = 5 0 n s の電流パルスを印加したところ、第 1 記録層 3 8 及び第 2 記録層 3 9 が共に結晶相から非晶質相に転移した(状態 1)。また、状態 2 のとき、図 9 の記録波形 5 0 8 において I_{a1} = 2 0 m A、 I_{c2} = 1 0 m A、 t_{c2} = 1 0 0 n s、 t_{a1} = 5 0 n s の電流パ

ルスを印加したところ、第1記録層38が結晶相から非晶質相に転移し、第2記録層39が非晶質相から結晶相に転移した(状態3)。また、状態3のとき、図9の記録波形509において $I_{a2}=15$ mA、 $I_{c1}=5$ mA、 $t_{c1}=150$ ns、 $t_{a2}=50$ nsの電流パルスを印加したところ、第1記録層38が非晶質相から結晶相に転移し、第2記録層39が結晶相から非晶質相に転移した(状態2)。

[0310]

以上の結果から、図6の電気的相変化形情報記録媒体41では、第1記録層38及び第2記録層39のそれぞれを結晶相と非晶質相との間で電気的に可逆変化させることができ、4つの状態(状態1:第1記録層38と第2記録層39が共に非晶質相、状態2:第1記録層38が結晶相で第2記録層39が非晶質相、状態3:第1記録層38が非晶質相で第2記録層39が結晶相、状態4:第1記録層38と第2記録層39が共に結晶相)を実現できることがわかった。

【産業上の利用可能性】

[0311]

本発明にかかる情報記録媒体とその製造方法は、第1の情報層、及び第2の情報層が、 共に高い転送レートでの書き換え保存性と低い転送レートでの記録保存性を両立し、且つ 良好な繰り返し書き換え性能を有する情報記録媒体が得られるという効果を有し、光学的 にまたは電気的に情報を記録、消去、書き換え、再生する情報記録媒体及びその製造方法 等として有用である。

【図面の簡単な説明】

[0312]

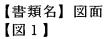
- 【図1】本発明のN層の情報層を備えた情報記録媒体について層構成の一例を示す一部断面図
- 【図2】本発明の2層の情報層を備えた情報記録媒体について層構成の一例を示す― 部断面図
- 【図3】本発明のN層の情報層を備えた情報記録媒体について層構成の一例を示すー 部断面図
- 【図4】本発明の2層の情報層を備えた情報記録媒体について層構成の一例を示すー 部断面図
- ·【図5】本発明の情報記録媒体の記録再生に用いられる記録再生装置について構成の 一部を模式的に示す図
- 【図6】本発明の情報記録媒体、及び電気的情報記録再生装置について構成の一部を 模式的に示す図
 - 【図7】本発明の大容量の電気的情報記録媒体について構成の一部を模式的に示す図
- 【図8】本発明の電気的情報記録媒体とその記録再生システムについて構成の一部を 模式的に示す図
- 【図9】本発明の電気的情報記録媒体の記録・消去パルス波形の一例を示す図
- 【図10】4.7GB/DVD-RAMについて層構成の一例を示す一部断面図

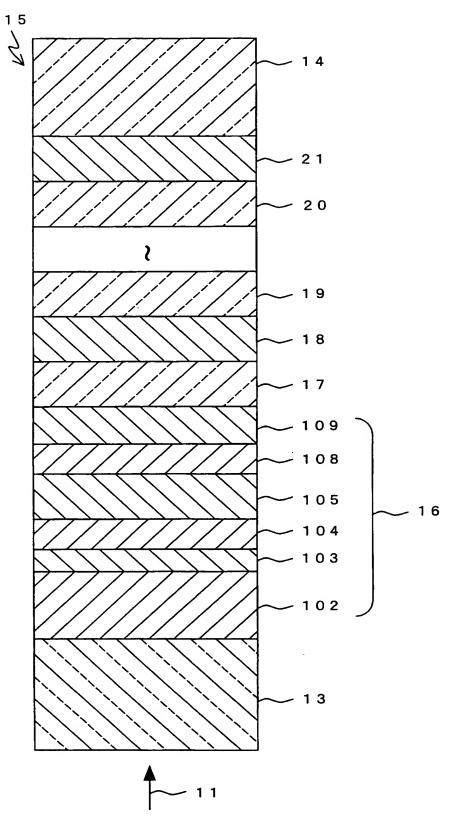
【符号の説明】 【0313】

- 1, 14, 24, 26, 28, 36 基板
- 2 入射側誘電体層
- 3 入射側界面層
- 4 記録層
- 5 反入射側界面層
- 6 反入射側誘電体層
- 7 光吸収補正層
- 8 反射層
- 9,25 接着層
- 10 ダミー基板

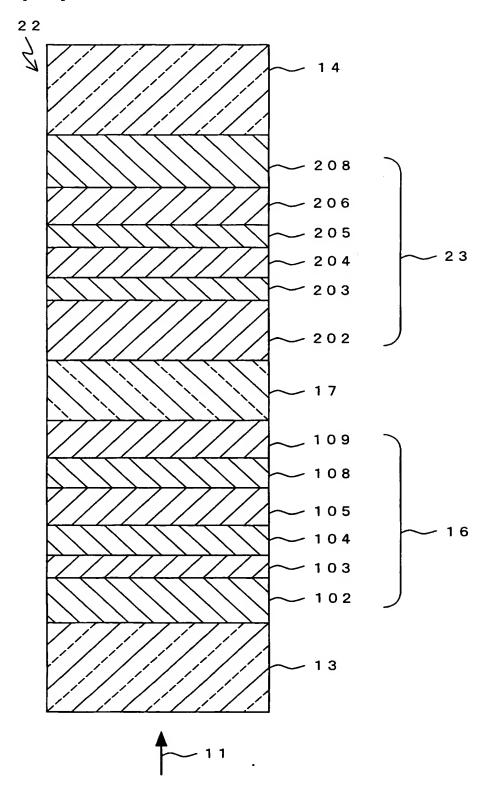
- 11 レーザビーム
- 12, 15, 22, 27, 29, 34 情報記錄媒体
- 13 透明層
- 16 第1の情報層
- 17, 19, 20 光学分離層
- 18,21 情報層
- 23 第2の情報層
- 30 スピンドルモータ
- 3 1 対物レンズ
- 32 半導体レーザ
- 33 光学ヘッド
- 35 記録再生装置
- 37 下部電極
- 38,104 第1記録層
- 39,204 第2記録層
- 40 上部電極
- 41,48 電気的情報記録媒体
- 4 2 印加部
- 43,56 抵抗測定器
- 44,46 スイッチ
- 45,55 パルス電源
- 47 電気的情報記録再生装置
- 49 ワード線
- 50 ビット線
- 51 メモリセル
- 52 アドレス指定回路
- 53 記憶装置
- 5 4 外部回路
- 102 第1入射側誘電体層
- 103 第1入射側界面層
- 105 第1反入射側界面層
- 108 第1反射層
- 109 透過率調整層
- 202 第2入射側誘電体層
- 203 第2入射側界面層
- 205 第2反入射側界面層
- 206 第2反入射側誘電体層
- 207,407 界面層
- 208 第2反射層
- 209 第2透過率調整層
- 302 第3入射側誘電体層
- 303 第3入射側界面層
- 304 第3記録層
- 305 第3入射側界面層
- 308 第3反射層
- 309 第3透過率調整層
- 402 第4入射側誘電体層
- 403 第4入射側界面層
- 404 第4記録層
- 405 第4反入射側界面層

- 406 第4反入射側誘電体層
- 408 第4反射層
- 501,502,503,504,505,508,509 記録波形
- 506,507 消去波形

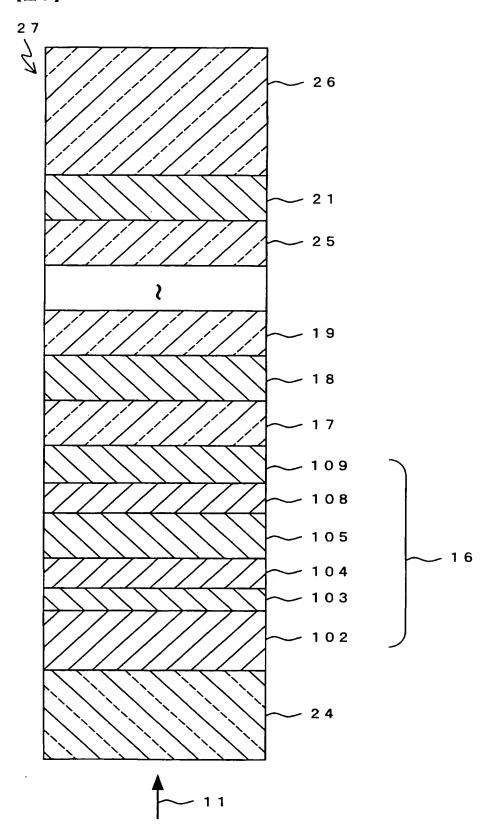




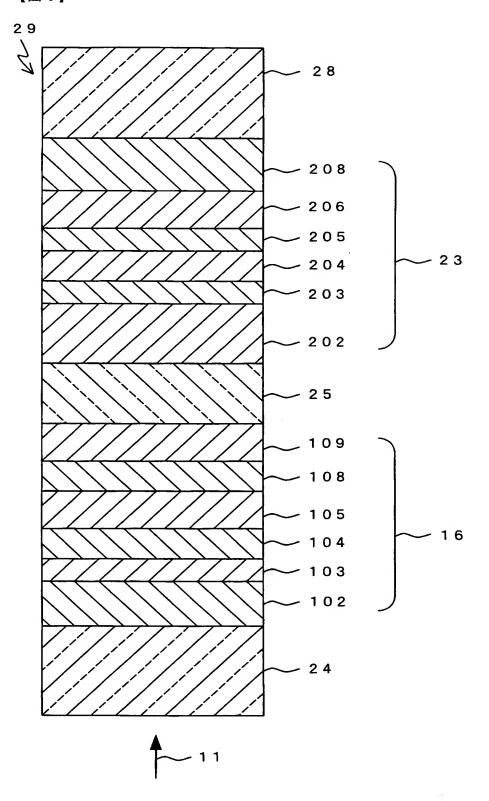
【図2】



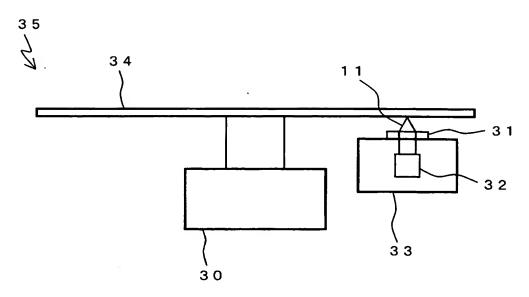




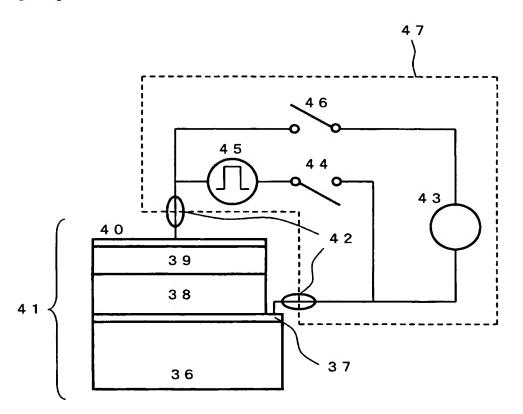
【図4】



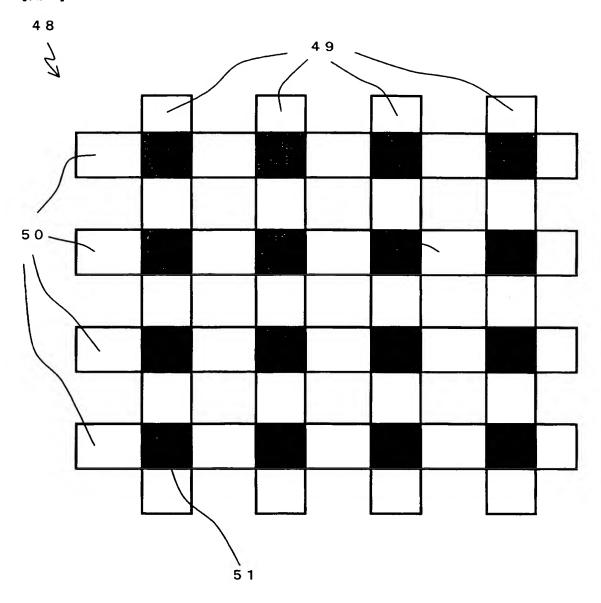




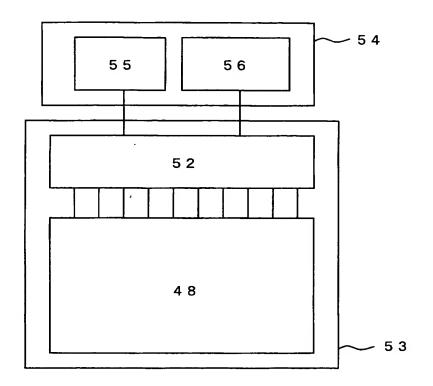
【図6】



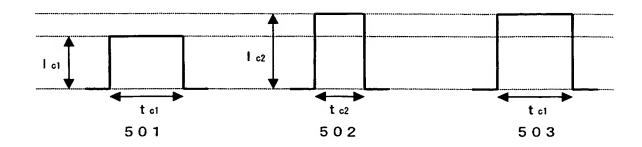


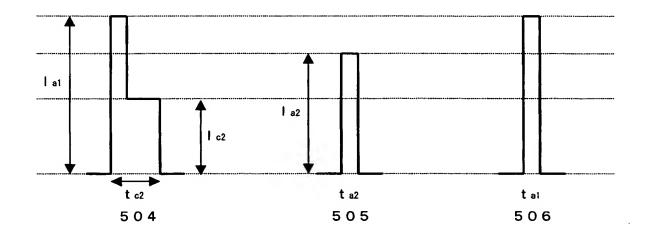


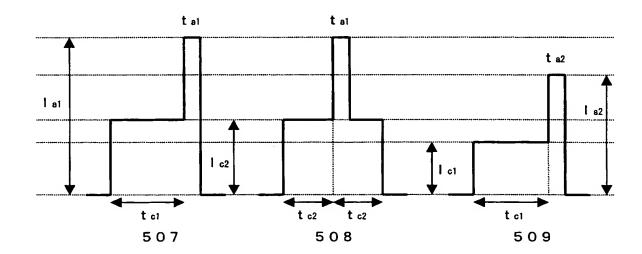
【図8】



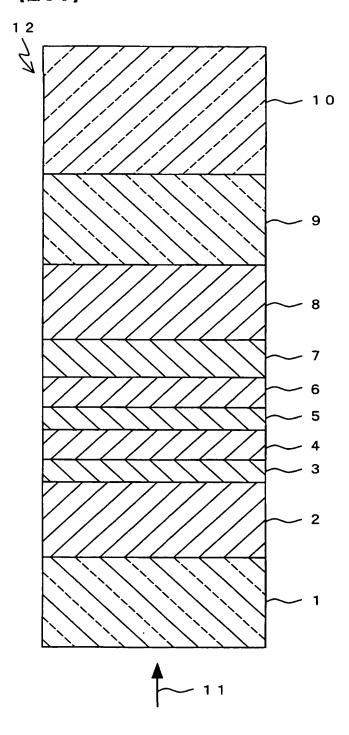
【図9】







【図10】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 記録した情報の長期保存後の再生性能、及び記録・書き換え性能を両立し、且つ繰り返し書き換え性能に優れた多層情報記録媒体を提供する。

【解決手段】 結晶相と非晶質相との間で可逆的な相変化を起こす第1記録層104と第2記録層204を少なくとも備えた情報記録媒体22において、第1記録層104がGe、Te、Biの3元素を含み、第2記録層204がSbとM1(但し、M1はV、Mn、Ga、Ge、Se、Ag、In、Sn、Te、Pb、Bi及びAuから選ばれる少なくとも一つの元素)を含む。

【選択図】 図2



特願2003-411197

出願人履歴情報

識別番号

[000005821]

1. 変更年月日

1990年 8月28日

[変更理由] 住 所

新規登録

氏名

大阪府門真市大字門真1006番地

松下電器産業株式会社